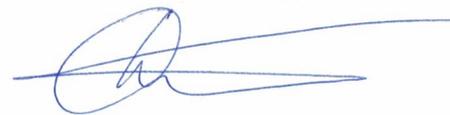


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, РАН

На правах рукописи



ТРОФИМОВ ДЕНИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ И АРМИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ
МЕМБРАНЫ: РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ ВОД**

Специальность – 02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
Кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н. Шкинев В.М.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ	4
ВВЕДЕНИЕ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	8
ГЛАВА 1. Обзор литературы	12
1.1. Применение мембран в аналитической химии	12
1.2. Методы изучения размерных форм нахождения элементов в окружающей среде.....	14
1.3. Современные мембраны и мембранные материалы.....	18
1.3.1. Мембраны и мембранные материалы.....	18
1.3.2. История создания трековых мембран.....	26
1.3.3. Получения, строение и свойства пористой структуры трековых мембран.....	27
1.3.4. Свойства трековых мембран в процессах мембранного разделения ..	36
1.4. Мембранные процессы.....	38
1.5. Методы модификации трековых мембран	47
Выводы к Главе 1	53
ГЛАВА 2. Материалы и методы (Экспериментальная часть).....	54
2.1. Мембранные материалы.....	54
2.2. Реагенты	54
2.3. Методы модификации	57
2.4. Методы исследования.....	65
ГЛАВА 3. Свойства и модификация трековых мембран. (Результаты и их обсуждение)	77
3.1. Исследование адсорбционных и электроповерхностных свойств микрофльтрационных мембран	77
3.1.1. Сравнительный анализ адсорбционных потерь модельных органических веществ на микрофльтрационных мембранах	77
3.2. Получение модифицированных трековых мембран.....	82
3.2.1. Основные требования, предъявляемые к модифицированным мембранам и выбор метода модификации трековых мембран.....	82
3.2.2. Модификация трековых мембран водорастворимыми полимерами...	85

3.3. Плазменная модификация трековых мембран	91
3.3.1. Модификация с использованием N-изопропилакриламида.....	91
3.3.2. Модификация с использованием 1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октена	96
3.4. Армированные трековые мембраны	102
Выводы к Главе 3	104
ГЛАВА 4. Определение содержания и размерных форм нахождения микрокомпонентов, с использованием модифицированных трековых мембран	105
4.1. Мембраны и мембранные системы для анализа.	107
4.2. Содержание и формы микрокомпонентов в воде р. Волга.....	112
4.3. Содержание и формы микрокомпонентов в питьевой воде г. Дубна.....	117
4.3. Содержание и формы микрокомпонентов в воде рек Обь и Иртыш.....	120
Выводы к Главе 4.....	126
5. Выводы.....	127
6. Список литературы	128
7. Приложения	139

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И ТЕРМИНОВ

ТМ	трековая мембрана
ПЭТФ	полиэтилентерефталат
ВП	водорастворимый полимер
ПП	полипропилен
АЦ	ацетат целлюлозы
НЦ	нитрат целлюлозы
ПА	полиамид
ПТФЭ	политетрафторэтилен
МК	металлокерамика
ПЭИ	полиэтиленимин
ПЭГ	полиэтиленгликоль
ПВП	поливинилпирролидон

Анизотропия мембран – неоднородность материала мембраны в её поперечном сечении. Например, для пористых мембран анизотропия проявляется в различии размера пор в селективном слое и подложке.

Аппарат мембранный – устройство для осуществления массообменных процессов с использованием мембран, состоящее из одного или нескольких мембранных модулей.

Армирование мембраны – введение в структуру мембраны армирующих элементов: сеток, нетканых полотен и т.д. в целях улучшения механических свойств мембраны

Асимметрия мембран – см. Анизотропия мембран.

Доля проникшего через мембрану потока — отношение объемного расхода (объёма) пермеата к объемному расходу (объёму) исходной смеси.

Дренаж – часть мембранного элемента, расположенная непосредственно под мембраной и обеспечивающая её целостность и эффективный отвод от неё пермеата.

Каскад мембранный – система мембранных аппаратов, последовательно и (или) параллельно соединенных по линиям пермеата и (или) концентрата.

Кондиционирование мембран – процесс подготовки мембран, которому они подвергаются для адаптации свойств мембран к условиям их использования.

Контур циркуляционный или рецикл – элемент мембранной установки, обеспечивающий возврат пермеата или концентрата на любую стадию технологического процесса.

Концентрат – поток или объем жидкости, не прошедший через мембрану в баромембранном процессе.

Коэффициент концентрирования — отношение содержания компонента в концентрате к его содержанию в исходной смеси.

Коэффициент разделения – параметр, выражаемый отношением концентраций компонентов в пермеате, отнесенное к такому же отношению концентраций этих компонентов в разделяемой смеси.

Кривая задержания – зависимость задерживающей способности мембраны от молекулярной массы или размера частиц задерживаемых компонентов.

Мембрана – перегородка, через которую осуществляется массоперенос между двумя фазами под действием различных движущих сил.

Мембрана анизотропная – мембрана имеющая неоднородную по толщине структуру и/или состав.

Мембрана армированная — мембрана, содержащая армировку.

Мембрана асимметричная – (см. Мембрана анизотропная).

Мембрана гидрофильная – мембрана, изготовленная из гидрофильного или гидрофилизированного материала или имеющая поверхность из такого материала.

Мембрана гидрофобная – мембрана, изготовленная из гидрофобного или гидрофобизированного материала или имеющая поверхность из такого материала.

Мембрана динамическая – композиционная мембрана, образующаяся в баромембранном процессе путем формирования на поверхности пористой основы разделительного слоя из присутствующих в разделяемой смеси взвешенных микрочастиц или растворенных веществ.

Мембрана жидкая – мембрана, представляющая собой слой жидкости, несмешивающийся с разделяемым раствором, и существующая в виде множественной эмульсии или иммобилизованной на пористом носителе плёнке.

Мембрана керамическая – мембрана, выполненная из керамических материалов.

Мембрана композиционная — мембрана, состоящая из двух или нескольких фаз различной природы. Фазы могут быть диспергированы или расположены послойно.

Мембрана металлическая — мембрана, изготовленная из металлов или сплавов и имеющая сплошную или пористую структуру.

Мембрана полимерная — мембрана, выполненная из полимеров природного или синтетического происхождения.

Мембрана пористая – мембрана, внутренняя структура которой содержит проницаемые каналы.

Мембрана селективная — мембрана, избирательно пропускающая определенные компоненты смеси.

Мембрана синтетическая — мембрана, изготовленная из материалов искусственного происхождения.

Мембрана трековая — пористая мембрана, макроструктура которой формируется облучением непористых материалов ионами высокой энергии с последующим химическим травлением зон, поврежденных при облучении.

Мембрана ультрафильтрационная – пористая мембрана с размером пор, как правило, 20 – 100 нм, предназначенная для баромембранного процесса ультрафильтрации.

Мембрана ядерная – см. Мембрана трековая.

Мембранный модуль (ячейка) – Устройства, содержащие одну или несколько мембран (мембранных элементов).

Метод формования мембран сухой — способ получения мембраны, в котором

растворенный полимер формирует твердую фазу – основу мембраны при испарении растворителя.

Микрофльтрация – процесс разделения макромолекул и коллоидных частиц размером свыше 0,1 мкм на пористых мембранах и других пористых материалах.

Модификация мембран – целенаправленное изменение химического состава, надмолекулярной структуры или поверхностных свойств мембран.

Модуль мембранный – устройство в составе мембранного аппарата, содержащее один или несколько соединенных вместе мембранных элементов.

Отложения на мембранах – осаждение веществ на поверхности или в порах мембраны, приводящее к изменению технологических параметров мембран.

Пенетрант – компонент или группа компонентов, который проходит через мембрану в процессе разделения.

Пермеат – поток, прошедший через мембрану.

Поверхность мембраны входная – сторона мембраны, контактирующая с разделяемой смесью.

Подложка композиционной мембраны – опорный слой, обуславливающий механическую прочность мембран

Пористость объёмная – доля пустот в объёме мембраны.

Пористость поверхностная – доля площади поверхности мембраны, не занятая материалом мембраны.

Потенциал мембранный – разность электрических потенциалов по разные стороны мембраны в отсутствие внешнего электрического поля.

Потенциал поверхностный мембран – электрический потенциал, возникающий на поверхности мембраны в результате диссоциации ее функциональных групп.

Поток входной – поток разделяемой смеси, подаваемый на входную поверхность мембраны.

Производительность удельная – количество пермеата, проходящее в единицу времени через единицу рабочей площади мембраны.

Проницаемость — количество пермеата, проходящее в единицу времени через единицу рабочей площади мембраны при единичной движущей силе.

Радиус поры условный – радиус круглой поры, имеющей ту же площадь сечения, что и наблюдаемая пора.

Распределение пор по размерам – зависимость количества или доли пор определённого размера от их размера.

Регенерация мембран – процесс восстановления начальных технологических параметров мембраны после или в ходе ее эксплуатации

Режим работы мембранного аппарата проточный – проведение процесса мембранного разделения при постоянном отводе потоков пермеата и ретентата (концентрата).

Режим работы мембранного аппарата тупиковый – проведение процесса мембранного разделения без выведения ретентата (концентрата).

Режим циркуляционный – вариант проточного режима с полным или частичным

возвратом потока ретентата или пермеата на вход мембранного аппарата.

Ресурс мембраны – срок службы мембраны до её замены.

Ретентат – не прошедший через мембрану поток на выходе из мембранного аппарата.

Рецикл – возврат пермеата или ретентата (концентрата) в поток разделяемой смеси.

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

Слой селективный – слой анизотропной мембраны, обеспечивающий ее разделительные свойства.

Способность задерживающая мембраны – доля вещества, задерживаемого мембраной в процессе разделения. Определяется как соотношение $C_0 - C_p / C_0$, где C_0 - концентрация вещества в разделяемой смеси, C_p - его концентрация в пермеате.

Старение мембран— изменение свойств мембраны во времени, вызванное физико-химическими процессами в ее материале.

Степень извлечения компонента – доля компонента в пермеате от его содержащегося в разделяемой смеси.

Стойкость мембраны – способность мембраны сохранять свои свойства при воздействии внешних химических, физических и технологических факторов.

Ультрафильтрация — баромембранный процесс разделения, в котором мембраны задерживают растворенные макромолекулы с размером от 20 до 100 нм.

Установка мембранная – установка, содержащая мембранные аппараты и вспомогательное оборудование.

Фактор удерживания - см. Способность задерживающая.

Элемент мембранный — элементарная ячейка мембранного аппарата, в которой конструктивно соединены мембрана и дренаж. Возможны оловолоконная, трубчатая, рулонная или плоскорамная конфигурации.

ВВЕДЕНИЕ. 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 молекулами и частицами различного размера [1; 2]. 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, не приносят в анализируемый раствор дополнительных примесей и практически исключают потери анализируемых компонентов за счет их сорбции на поверхности мембран. Основным недостатком трековых мембран является их достаточно низкая производительность, которая в свою очередь может быть повышена за счет их химической и геометрической модификации или после 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 термочувствительного 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.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Применение мембран в аналитической химии

Одна из наиболее важных проблем аналитической химии – разделение смеси веществ на компоненты. Следы элементов в природных водах и других жидкостях находятся в различных физико-химических формах [3], различающихся по размеру, заряду и плотности. Они могут объединяться в различные ассоциаты, от простых ионов до комплексных молекул и могут через продукты гидролиза, образовывать коллоиды, или они могут быть абсорбированы или соединены в органические или неорганические частицы [4-6].

Образование, состав, распределение сосуществующих форм элементов многокомпонентных систем является малоизученным вопросом, аналитические методы определения и разделения отдельных форм трудоемки и сложны.

Применение мембран с определенным сечением пор дает возможность провести разделение примесей по размерам частиц, в виде которых они присутствуют в природных объектах [7; 8].

Аналитической проблемой, с которой сталкиваются в методах, не основанных на прямом физическом разделении, является сохранение реального равновесия и лабильных форм элементов на уровне 10 мг/л и ниже. С этой точки зрения, непрерывная циклическая ультрафильтрация является очень выигрышной технологией [9]. Ее недостаток состоит в некотором загрязнении пробы элементами, содержащимися в мембране, вследствие сорбции следов элементов на поверхности используемых материалов (мембран, труб, сосудов).

Фильтрация с отделением анализируемого осадка при помощи мембранного фильтра подобно обычной фильтрации через бумажный фильтр. Однако существует разница- осадок не проникает через материал мембранного фильтра, облегчая его количественное удаление с поверхности мембраны для последующего определения.

В связи с выше изложенным вполне естественно использовать процессы

мембранного разделения в качестве инструмента аналитической химии. В свою очередь прототипами многих химико-технологических процессов, в том числе и мембранных, часто становятся методы пробоподготовки и препаративные методы аналитической химии, включающие процедуры разделения веществ. Поэтому мембранные методы уже давно привлекли внимание химиков–аналитиков. Дополнительно этому способствует наблюдаемая в современной аналитической химии тенденция преимущественного развития высокоавтоматизированных инструментальных методов анализа [10].

Мембранные методы разделения и концентрирования сегодня широко применяются при определении компонентов природных вод [6-8; 10-22], атмосферного воздуха, технологических сред, биологических и медицинских препаратов [11; 17-19]. Характеристическими признаками любого мембранного метода являются: тип применяемых в нем мембран и движущая сила процесса переноса вещества через мембраны. Для систематизации опубликованных работ, посвященных мембранным методам в аналитической химии, в качестве классификационного признака удобнее использовать области их практического применения в химическом анализе.

В последние годы наибольшие перспективы представляется использование мембран в аналитической химии в связи с развитием проточных методов анализа, похожих по своей сути на миниатюризированные технологические процессы.

Природные воды представляют из себя многокомпонентные системы, вследствие этого аналитические методы разделения и определения отдельных форм трудоемки и сложны. Для нас наибольший интерес представляет ультрафильтрация, в процессе которой происходит отделение (или разделение) частиц и молекул, существенно различающихся по размерам от молекул растворителя и друг от друга.

В проточных методах анализа: проточно-инжекционном (ПИА) и непрерывно-проточном (НПА), мембранные методы разделения выполняют две функции. Первая из них – осуществление пробоподготовки в потоке, вторая –

концентрирование и выделение веществ в агрегатном состоянии, наиболее удобном для последующего аналитического определения с помощью проточных детекторов. Примером пробоподготовки в потоке является создание кислотности раствора, необходимой для образования аналитической формы определяемого вещества. Близким по технике эксперимента к пробоподготовке в потоке является применение мембранных методов для решения препаративных задач, таких как генерирование щелочного элюента для ионохроматографического определения слабоудерживаемых анионов, генерирование стандартных газовых смесей для градуировки газоанализаторов и стандартных образцов для градуировки в ПИА. Основным же направлением применения мембранных методов в аналитической химии является выделение веществ в химических формах, наиболее удобных для последующего определения [16; 23; 24].

Использование мембран в системах пробоотбора нашло свое дальнейшее развитие в масс-спектрометрии. В этом случае мембранные системы обеспечивают ввод проб в масс-спектрометр. В одном из вариантов систем мембранного ввода проб в масс-спектрометр для уменьшения диффузионных ограничений и ускорения ввода молекул в ионный источник используется лазерный разогрев. В качестве более простого и универсального решения проблемы повышения экспрессности и чувствительности масс-спектрометрического анализа с мембранным вводом проб предложены сверхтонкие композиционные мембраны толщиной 10 мкм. Подобные мембраны по сравнению с обычно применяемыми для этой цели силиконовыми мембранами толщиной 250 мкм обеспечивают снижение пределов обнаружения полярных органических веществ в 2–3 раза.

1.2. Методы изучения размерных форм нахождения элементов в окружающей среде

Проблема определения форм нахождения элементов в природных водах актуальна вследствие ее большого экологического значения, поскольку

токсичность, биологическая активность элементов определяются не только и не столько общим их содержанием, сколько соотношением существующих форм. Большое внимание этому вопросу уделено в работах [25-27]. Безусловно возникает необходимость разработки широкого спектра методов исследования размерных форм нахождения элементов в природе, в том числе таких, которые позволили бы изучить распределение макро- и микроколичеств элементов между ионной, коллоидной формами (в том числе, на основе комплексов с природными органическими лигандами), а также с учетом сорбции на твердых частицах. Для анализа природных вод обычно применяются мембранные методы в варианте одноступенчатой фильтрации [1; 28-30].

Используемый, в случае необходимости, для получения нескольких фракций способ последовательной (каскадной) фильтрации предполагает использование установки, состоящей из набора ячеек с перемешиванием, при этом каждая ячейка содержит корпус, полупроницаемый фильтр, дренажную систему, контрольные приборы [9]. Подобное разделение требует больших объемов исследуемого образца, занимает много времени, а возможность образования геля или намывной мембраны затрудняет изучение распределения металлов по фракциям.

Мембранные методы можно рекомендовать для фракционирования растворов с относительно небольшим содержанием твердых компонентов, так как недостатком существующего оборудования для них является чувствительность к засорению, что приводит к уменьшению производительности оборудования и искажению результатов за счет образования на поверхности намывных мембран (рис. 1.0.).

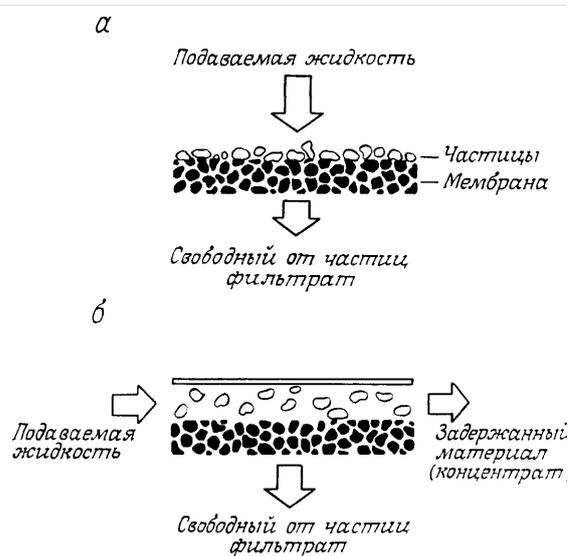


Рис. 1.0. Различие между обычной фильтрацией (а) и фильтрацией методом тангенциального потока (б). Жидкость, проходящая по касательной к поверхности мембраны, смывает частицы и предохраняет мембрану от забивания.

Для устранения данных недостатков используют оборудование с тангенциальным непрерывным потоком над мембраной.

В ГЕОХИ РАН была предложена конструкция многоступенчатой фильтрационной ячейки (рис.1.1.) для растворов с относительно большим содержанием твердого компонента, где использовали сочетание полимерных мембран с тангенциальным непрерывным потоком анализируемого раствора относительно последовательно расположенных мембран с уменьшающимся размером пор, в которых жидкость протекает между двумя расположенными друг над другом фильтрами. На каждой ступени разделенные частички смываются общим потоком в специальные камеры, из которых проба извлекается для последующего определения [7]. Это дает возможность предотвращать образование намывной мембраны на поверхности фильтра и обеспечивает быструю фильтрацию растворов. Аналитическое разделение компонентов природных вод требует не только предотвращения образования намывных мембран, но и устранения адсорбции разделяемых компонентов фильтрами, трубками и элементами конструкции ячеек, а также загрязнения анализируемых проб за счет контакта с материалами установки. Для минимизации таких явлений целесообразно использовать трубки минимальной

длины, минимально необходимое число переходников, клапанов и т.п. В таких случаях лучше использовать ячейки, работающие в замкнутом автоматическом режиме (для предотвращения изменения газового баланса) с простым отбором полученных фракций, что дает возможность свести к минимуму опасность сдвига равновесий. Мембранное разделение и концентрирование не требует присутствия разделяющих агентов, что также является одним из важных преимуществ мембранной техники. Это особенно важно при анализе следовых и ультраследовых количеств элементов.

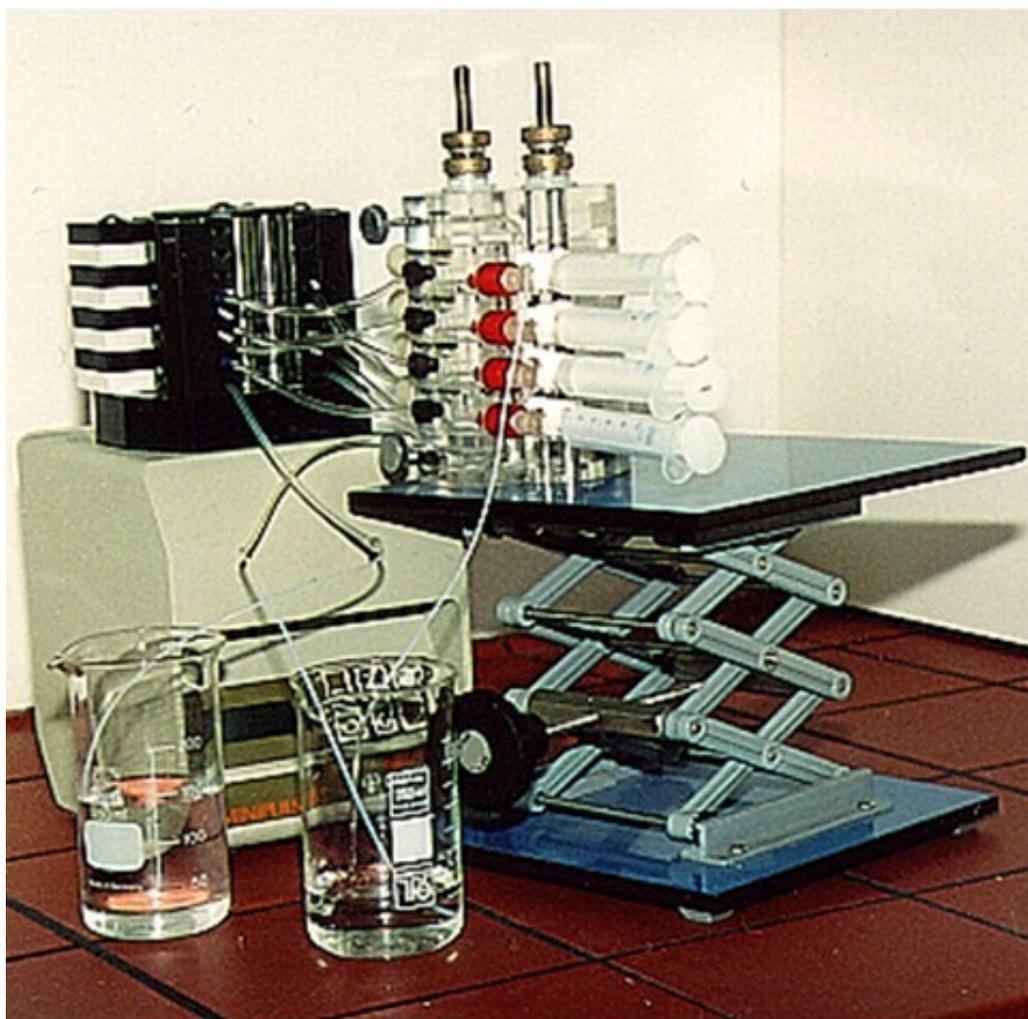


Рисунок 1.1. Фотография многоступенчатой фильтрационной ячейки.

Данная установка обладает рядом преимуществ [31], что обусловило их применение в процессах концентрирования:

- разделение осуществляется непрерывно, в потоке, с использованием набора мембран с различным диаметром пор;

- использование принципа тангенциального потока раствора препятствует образованию намывных мембран и концентрационной поляризации;
- система проста в управлении и контроле над разделением, используется один шестиканальный перистальтический насос, один кран на входе и выходе;
- работа с плоскими мембранами;
- мембраны легко извлекаются из установки;
- потери определяемых веществ из-за адсорбции на конструкциях ячейки незначительны, что обусловлено компактной конструкцией установки;
- возможность разделения без изменения вещественного и газового баланса в растворе.

1.3. Современные мембраны и мембранные материалы

1.3.1. Мембраны и мембранные материалы

Мембраны подразделяют на пористые и диффузионные [32]. Пористые мембраны нашли широкое применение в процессах микро- и ультрафильтрации. Они имеют как анизотропную, так и изотропную структуру. Мембраны с анизотропной структурой имеют поверхностный тонкопористый слой толщиной 0,25-0,5 мкм (называемый активным или селективным), представляющий собой селективный барьер. Компоненты смеси разделяются именно этим слоем, располагаемым со стороны обрабатываемого раствора. Крупнопористый слой толщиной около 100-200 мкм, находящийся под активным слоем, является подложкой, повышающей механическую прочность мембраны. Мембраны с анизотропной структурой характеризуются высокой удельной производительностью, отсутствием закупорки пор в процессе их эксплуатации. Срок службы этих мембран определяется главным образом

химической устойчивостью материала мембраны в перерабатываемых средах. Для мембран с изотропной структурой характерно быстрое снижение проницаемости, вследствие закупорки пор коллоидными или взвешенными частицами, часто содержащимися в разделяемых растворах.

Диффузионные мембраны обычно применяют для разделения газов и разделения жидких смесей методом испарения через мембрану [33]. Диффузионные мембраны являются непористыми. Они представляют собой квазигомогенные гели, через которые растворитель и растворенные вещества проникают под действием градиента концентраций (молекулярная диффузия). Скорость прохождения молекул через диффундирующую мембрану обычно прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, который определяется размерами молекул и их формой. Проницаемость диффузионных мембран почти не снижается со временем.

Для изготовления мембран применяют различные материалы: полимерные пленки, стекло, металлическую фольгу и др. В зависимости от механической прочности используемых материалов, мембраны подразделяются на уплотняющиеся, с жесткой структурой и жидкие [34].

К уплотняющимся мембранам относятся мембраны, которые уплотняются под воздействием давления или каких-либо других факторов. Эти мембраны отличаются эластичностью, что упрощает их герметизацию в аппаратах. Наибольшее применение получили полимерные мембраны из лиофильных материалов, обладающие высокой удельной производительностью.

Мембраны с анизотропной структурой получают обычно из растворов полимеров с различными добавками в условиях, препятствующих уплотнению полимера вследствие действия капиллярных сил, путем удаления растворителей или предварительно введенных в них добавок.

Для получения листовых полупроницаемых мембран применяют сухой (спонтанный), мокрый (коагуляционный) и термальный методы. При сухом методе полимер, например эфир целлюлозы или смесь эфиров, растворяют в

растворителях типа ацетона и к этому раствору добавляют соответствующие порообразующие агенты (этанол, бутанол, воду, глицерин и др.). В процессе испарения растворителя повышается концентрация полимера в растворе, снижается скорость испарения растворителя, в результате чего на поверхности пленки образуется активный слой. Пористость мембран можно регулировать, изменяя концентрацию и условия испарения растворов, а также вводя соли и другие водорастворимые вещества.

Мокрый метод формования мембран, применительно к ацетатцеллюлозным мембранам, состоит в следующем. Раствор, состоящий из ацетата целлюлозы, растворителя (ацетона и воды) и порообразователя (перхлората магния, иногда формамида) в соотношении 22,2; 66,7; 10,0 и 1,1% (масс.), наносят тонким слоем на стеклянную пластину, подсушивают несколько минут и затем образующуюся пленку вместе с пластинкой погружают в холодную воду (около 0°C), в которой выдерживают в течение часа, до отслаивания пленки от пластины.

Факторами, определяющими размер пор и общую пористость мембраны, являются, тип растворителя и порообразователя. Чтобы уменьшить диаметр пор в полученной мембране, ее обрабатывают водой при температуре, близкой к температуре стеклования данного полимера. При этом происходит некоторая усадка пористой структуры, что часто приводит к повышению селективности мембран.

Термальный метод формования мембран заключается в термической желатинизации смеси полимера и соответствующих пластификаторов, например полигликолей. Компоненты смешивают, расплавляют и охлаждают, получая так называемые термальные гели. По мере снижения температуры расплава макромолекулы полимера взаимодействуют между собой, образуя гелеобразную структуру. При этом в результате разделения фаз образуются поры.

К мембранам с жесткой структурой относятся металлические мембраны, из пористого стекла, нанесенные, динамические и др. Металлические мембраны

готовят выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава. Получаемые мембраны отличаются высокой пористостью и очень узким распределением пор по размерам. Диаметр пор в таких мембранах составляет 0,1-5 мкм, но в случае необходимости его можно уменьшить, используя при получении мембран тонкую металлическую фольгу. Металлические мембраны можно изготавливать также спеканием металлического порошка при высокой температуре. Диаметр пор у мембран полученных таким способом находится в пределах от нескольких микрометров до десятых и даже сотых долей микрометра. Основное преимущество металлических мембран – однородность структуры и размеров пор. Эти мембраны не подвержены воздействию бактерий, химически стойки в различных средах.

Мембраны из пористого стекла обладают высокой химической стойкостью и жесткостью структуры, не подвержены действию микроорганизмов. Эти свойства позволяют использовать их для разделения компонентов растворов в широком интервале рН (1-10). Мембраны из пористого стекла изготавливают в виде пластин, пленок, трубок, капилляров, полого волокна; их можно подвергать как тепловой стерилизации, так и химической.

Технология получения, например, капиллярно-пористых стеклянных мембран, состоит из следующих последовательных операций: формования капилляров из щелочноборсиликатного стекла и кислотной обработки. Изменяя режимы термической и химической обработки, можно получать мембраны различной пористой структуры с порами размером от 2,0 до 100 нм [32].

Нанесенные мембраны, в зависимости от способа получения, можно разделить на пропитанные и напыленные. При получении пропитанных мембран в качестве пористой основы используют различные материалы: пористую нержавеющую сталь, металлокерамические перегородки, а в качестве веществ, уменьшающих размеры пор, нерастворимые соли, которые образуются на поверхности пор в результате химического взаимодействия между специально подобранными растворимыми солями.

Пропитанные мембраны получают следующим образом. Пористую основу в течение суток пропитывают в насыщенном водном растворе какой-либо растворимой соли (например, CuSO_4) и высушивают. Затем ее в течение суток выдерживают в растворе соли, образующей при химической реакции нерастворимый осадок - ферроцианид меди. Рабочие характеристики полученных таким образом мембран определялись разделением 2%-ного водного раствора NaCl . Результаты испытаний пропитанных мембран показали, что они могут с успехом использоваться для проведения процессов ультра- и микрофльтрации.

Напыленные мембраны – получают напылением на микропористую подложку различных веществ (из растворов и расплавов полимеров, металлов и др.), обладающих склонностью к сцеплению с материалом подложки. При этом, изменяя толщину напыленного на подложку слоя, можно направленно регулировать размер пор. Примером напыленных мембран могут служить ультратонкие мембраны, полученные так называемой плазменной полимеризацией в тлеющем разряде органических соединений с последующим осаждением продуктов полимеризации на пористой подложке. Такие мембраны принято называть плазменными. Полимеризация в тлеющем разряде может быть осуществлена как с разрядом между электродами, так и безэлектродным разрядом – радиоволновым и микроволновым .

Основные достоинства плазменного синтеза мембран заключаются в следующем:

- образуются сухие мембраны, что упрощает их хранение и транспортировку;
- можно регулировать толщину полимеризационного (т.е. активного) слоя мембраны;
- достигается высокая селективность при очень тонком активном слое (от 1 мкм и менее);
- возможно осаждение на различных по форме и материалу подложках и

применение широкого ряда полимеров;

- сравнительно небольшая продолжительность получения мембраны.

Методом плазменной полимеризации можно получать не только мембраны для обратного осмоса, но повышать стойкость, интенсивность и длительность эффективной работы мембран для микро- и ультрафильтрации [35].

Разновидностью напыленных мембран являются так называемые композитные мембраны. Их получают конденсацией полимера (обычно нецеллюлозного типа) на пористой подложке (например, из полисульфона). Толщина активного слоя этих мембран составляет 25-50 нм [32]. Перспективность композитных мембран обусловлена следующими преимуществами:

- малая толщина активного слоя;
- большой выбор материалов для их изготовления;
- не требуются дренажные материалы.

Динамические мембраны – получают фильтрованием раствора содержащего специальные добавки диспергированных веществ через пористые подложки [36]. Подложки, имея номинальный размер пор от 5 нм до 5 мкм, не способны задерживать молекулы и ионы растворенных низкомолекулярных веществ. Однако в результате сорбции дисперсных частиц на поверхности подложки, обращенной к раствору, образуется полупроницаемый слой.

Ряд особенностей динамических мембран обуславливает перспективность их применения в крупных установках, например, для очистки промышленных сточных вод. Прежде всего – это простота изготовления аппаратов. Если при использовании в качестве мембран полимерных пленок возникают определенные трудности (например, при размещении пленок на подложках, их закреплении, организации тока жидкости между секциями и т.п.), то основная задача, которую приходится решать при создании аппаратов с динамическими мембранами, сводится к разработке способов крепления и герметизации в них

пористых подложек.

Другое важное достоинство динамических мембран – высокая удельная производительность, достигающая сотен литров с квадратного метра в час, что превышает удельную производительность широко распространенных ацетатцеллюлозных мембран для обратного осмоса. Следует также отметить, что срок службы динамических мембран практически неограничен. Мембраны обладают полупроницаемыми свойствами до тех пор, пока в разделяемом растворе имеются микроколичества дисперсного материала (0,1—10 мг/л раствора). В случае механического повреждения динамической мембраны, возможно самовосстановление ее в результате отложения на подложке нового полупроницаемого слоя. Более того, если во время эксплуатации по каким-либо причинам ухудшатся характеристики мембраны, их можно восстановить, смыв сорбированный слой растворителем, подаваемым с противоположной стороны подложки, а затем вновь образовать мембрану.

Результаты исследования показывают, что динамические мембраны можно эффективно использовать для очистки сточных и природных вод, концентрирования из водных растворов. Об этом же свидетельствуют длительные испытания аппарата с динамическими мембранами, образованными на пористых керамических трубках длиной около 1,8 м, диаметром примерно 50 мм и общей поверхностью 4 м² [37].

Третий тип мембран – это жидкие мембраны [34], с помощью которых разделение веществ происходит через жидкую пленку, сформированную следующими способами:

- тонкая жидкая пленка (свободно расположенная или заключенная в отверстиях стенки или сетки сепараторов, отделяющих две жидкости, подлежащих разделению);
- тонкий слой жидкости (или пленки), заключенный между двумя параллельными полимерными пленками;
- жидкая пленка, связанная с материалом мембраны (подложки) и перекрывающая ее поры;

- «мембранная» жидкость охватывает капли жидкости (дисперсная фаза), распределенные в другой жидкости (сплошная или дисперсионная фаза), т.е. система представляет собой эмульсию.

Поверхность жидких мембран, полученных первыми двумя способами, сравнительно невелика ($\sim 10 \text{ м}^2$ в 1 м^3 объема аппарата). Наибольшая поверхность жидких мембран (порядка нескольких тысяч квадратных метров в 1 м^3 объема аппарата) достигается при четвертом способе. Поэтому для промышленной реализации наиболее перспективны жидкие мембраны в эмульсионной системе. В процессах обратного осмоса и ультрафильтрации можно использовать жидкие мембраны, образованные по третьему способу.

Применение жидких мембран может быть эффективным при разделении как в водных, так и в неводных системах. Широко исследуется их применение для выделения из растворов ионов тяжелых металлов, фенола, аммиака и других соединений. Одно из интересных и перспективных направлений использования жидких мембран – применение их для выделения некоторых токсинов из крови больного. Вещество, проходящее через жидкую мембрану, растворяется в ней, в растворенном состоянии диффундирует через мембрану и затем переходит в другую жидкую фазу. Чем тоньше мембрана, тем быстрее протекает перенос вещества. На практике чаще сталкиваются с необходимостью образования эмульсии со следующим чередованием фаз: вода – масло – вода. Для стабилизации этой системы применяют поверхностно-активные вещества – эмульгаторы, в частности эмульгаторы неионогенного характера. Снижение поверхностного натяжения между двумя несмешивающимися жидкостями благоприятствует образованию эмульсии. Используемые эмульгаторы должны взаимодействовать как с водой, так и с маслом, т.е. они должны представлять собой амфотерные молекулы, одна часть которых имеет полярную структуру (гидрофильная часть), а другая неполярную (гидрофобная часть). Гидрофильная часть молекул эмульгатора находится в воде, а гидрофобная в масле. При механической обработке системы, например при перемешивании, фаза с более высоким поверхностным

натяжением переходит в дисперсное состояние, а фаза с меньшим поверхностным натяжением остается сплошной.

Процесс разделения с помощью жидких мембран может быть осуществлен в уже известных аппаратах для проведения жидкостной экстракции, например, в распылительной колонне или в роторно-дисковом экстракторе. В настоящее время разрушение эмульсии после завершения процесса разделения с целью выделения из внутренней (дисперсной) фазы перенесенного вещества может быть осуществлено термическим или электростатическим методом.

В настоящее время наибольшее практическое применение в технике нашли полимерные мембраны на основе ацетатов целлюлозы [38; 39]. Наряду с очевидными преимуществами эти мембраны имеют существенные недостатки: необратимое ухудшение основных характеристик в щелочных и кислых средах; подверженность микробиологическому воздействию; малая механическая прочность; необходимость транспортировки и хранения во влажном состоянии, поскольку высушивание приводит к необратимой потере проницаемости.

1.3.2. История создания трековых мембран

Одним из основных элементов любой фильтрационной ячейки являются мембраны. Мембраны с изотропной структурой получают облучением тонких полимерных пленок заряженными частицами или электромагнитным излучением с последующим травлением химическими реагентами, поэтому их называют ядерными или трековыми мембранами.

История создания трековых мембран (ТМ) начинается с 1962 г, когда в США был выдан патент на способ изготовления "микросит" с калиброванным размером отверстий [40]. Предложенный способ включал две основные стадии – бомбардировку диэлектрической полимерной пленки высокоэнергетическими тяжелыми заряженными частицами и последующую химическую обработку облученной пленки. Метод был реализован на практике в 70-е годы, когда фирма Nuclepore Co. освоила выпуск трековых мембран из поликарбонатной

пленки, радиационная обработка которой проводилась осколками деления ядер урана. Создание технологии трековых мембран в нашей стране связано с именем академика Г.Н. Флерова. По его идее в самом начале 70-ых годов прошлого века были синтезированы первые образцы трековых мембран [41]. За прошедшее время как в науке о трековых мембранах, так и в технологии их производства произошел значительный прогресс, на что указывает значительное количество опубликованных материалов и развитие в России пяти центров производства трековых мембран. В настоящее время созданы технологии синтеза, и производятся трековые мембраны в широком диапазоне диаметров пор на основе спектра различных полимеров для процессов нано-, ультра-, микро- фильтрации [42-45]. Кроме того, ведутся работы по созданию новых типов трековых мембран (например, с асимметричной или регулярной структурой пор) [46-48].

1.3.3. Получения, строение и свойства пористой структуры трековых мембран

В данном разделе будут представлены наиболее современные на момент написания настоящей работы данные относительно технологии синтеза трековых мембран на основе различных полимеров и особенности строения их поровой структуры.

В общих чертах процесс формирования трековой мембраны (рис.1.2.) включает в себя следующие основные стадии:

- 1 – облучение полимерной пленки тяжелыми ионами или осколками деления;
- 2 – химическое травление следов (треков) этих частиц в пленке до образования сквозных пор заданного диаметра;
- 3 – нейтрализация и отмывка химического травителя;
- 4 – сушка мембран [49].

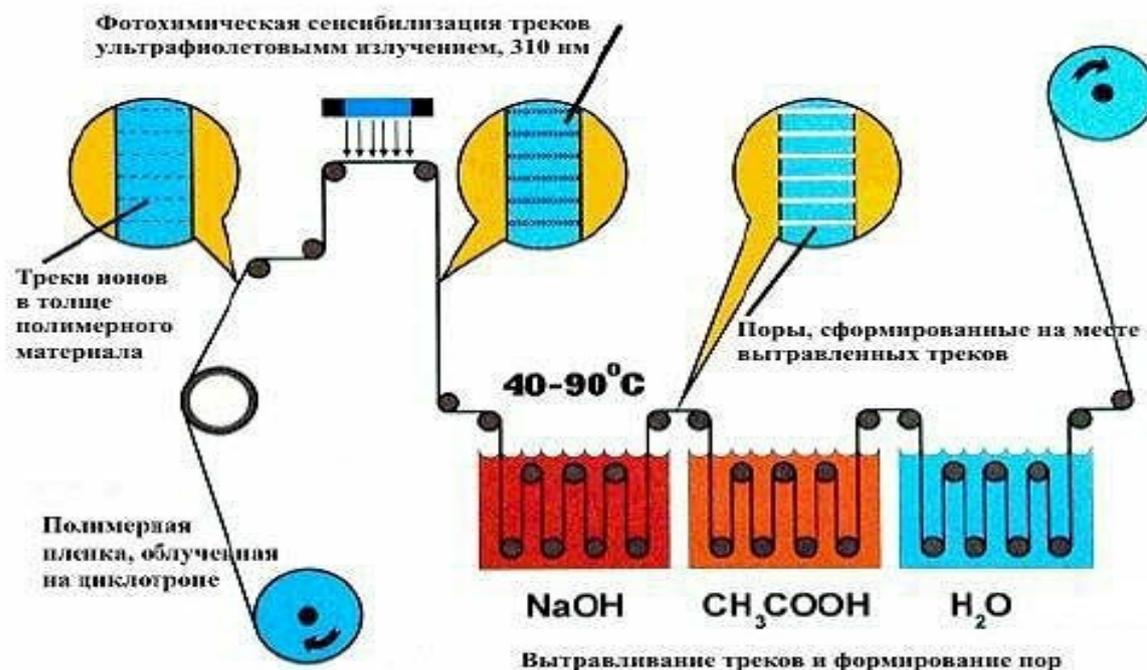


Рисунок 1.2. Процесс формирования трековой мембраны.

В зависимости от материала полимерной пленки, на основе которой формируется мембрана, в процесс ее формирования может быть включена стадия сенсibilизации облученной пленки (например, для полиэтилентерефталатных и поликарбонатных пленок это – обработка УФ излучением), которая позволяет повысить избирательность травления материала трека и тем самым ускорить процесс получения мембран [50; 51].

Частицы, используемые в технологии производства трековых мембран, должны иметь пробег, превышающий толщину полимерной пленки, и обладать линейной потерей энергии, достаточной для образования в материале пленки следа, который может быть селективно протравлен до образования сквозной поры. Поэтому в процессе облучения полимерных пленок используются либо осколки деления U^{235} (трековые мембраны реакторного типа) [52], либо ускоренные тяжелые многозарядные ионы с высокой энергией, например Ag, Xe или Krypton (ускорительные трековые мембраны) [53]. Энергия этих частиц составляет 1-5 МэВ/а.е.м. а величина пробега достигает 15-50 мкм, что позволяет получать трековые мембраны толщиной 5-50 мкм с различными диаметрами пор с формой, близкой к цилиндрической [45; 52; 53].

Основные усилия исследователей и разработчиков трековых мембран были направлены, главным образом, на создание таких приемов облучения пленок ускоренными ионами, чтобы получить как можно меньшее количество совпадающих (по всей длине фильтрующего канала) пор [54], поскольку при наличии совпадающих пор трековые мембраны резко ухудшали свои главные характеристики – калиброванность поровой системы и высокую селективность. Таких приемов облучения довольно много, но основную их идею можно понять из следующей схемы: облучение пленки потоком ионов ведут на цилиндрическом валике, который огибает облучаемая пленка, при этом поры (образующиеся на месте треков после их травления) лишь пересекаются под углами в интервале $\pm 30^\circ$ или $\pm 45^\circ$ (в зависимости от геометрии валика), но число совпадений пор по всей их длине очень мало. Далее были предложены методы [55], позволяющие получить от 2-х до ≈ 10 -ти таких систем пор. Для получения с помощью ускорительной техники систем пор в одной и той же облучаемой ионами пленке используются довольно сложные облучающие устройства с системами либрации пленки в нескольких плоскостях [56]. В отличие от ускорительных, реакторные трековые мембраны изначально имеют практически изотропное распределение углов пересечения осей пор, что не требует дополнительных технологических приемов для уменьшения количества совпадающих пор и увеличения их пористости.

Вторая стадия получения трековых мембран заключается в химическом травлении треков частиц и имеет не менее важную роль, чем облучение пленок, в формировании их поровой структуры. Процесс селективного травления треков, лежащий в основе получения трековых мембран, ограничивает применение ряда полимеров, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, для производства мембран на их основе [57].

Процесс травления полимерной матрицы, облученной тяжелыми ионами, характеризуется следующими основными параметрами: скоростью травления вдоль оси трека – V_t , радиальной скоростью травления трека – V_R и скоростью травления необлученных участков полимера – V_B . Скорость травления вдоль

оси трека является определяющей в процессе формирования пор и самой мембраны соответственно. Селективностью или избирательностью травления называют отношение скорости травления вдоль трека к скорости травления неповрежденного материала $V=V_t/V_B$. Соответственно, технологичность получения трековых мембран определяется возможностью быстрого селективного травления дефектных областей (треков частиц) до образования сквозных пор. На настоящий момент времени разработаны методики травления пор с размерами $8\div 5000$ нм [49; 54; 58]. Подбор соответствующего растворителя и режима обработки является одним из перспективных направлений научных исследований в данной области.

В качестве материала для производства трековых мембран может быть использован любой полимер, регистрирующий тяжелые заряженные частицы, треки которых могут быть селективно протравлены. Образование треков возможно в нитрате и ацетате целлюлозы, поликарбонате, полипропилене, полиэтилене, полиимиде, полиэтилентерефталате, полиамиде, полистироле, полиметилметакрилате, поливинилхлориде, некоторых фторопластах и др. [44; 57]. Однако для того, чтобы мембрана обладала требуемым комплексом эксплуатационных свойств, необходимо выполнение ряда требований:

- исходная пленка должна быть прочной, устойчивой к действию возможно большего числа растворителей и химических реагентов;
- обладать высокой термостойкостью;
- быть однородной по толщине;
- вариации плотности, молекулярной массы и степени кристалличности должны быть минимальными.

В настоящее время в промышленных масштабах производятся трековые мембраны из полиэтилентерефталата, поликарбоната и опытно-экспериментальные мембраны из полипропилена, полиимида и поливинилиденфторида. Использование данных полимеров для производства трековых мембран объясняется не только наличием технологичных методик травления пор в данных полимерах, но и комплексом их физико-химических

свойств, позволяющих эффективное применение мембран на основе данных полимеров в ряде технологических процессов [59].

Далее подробно будут рассмотрены основные типы полимеров, используемых для производства трековых мембран, их основные физико-химические свойства и технологические особенности синтеза мембран на их основе.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) является одним из наиболее широко применяемых полимеров для производства трековых мембран в России. Это объясняется как наличием собственного производства полимерной пленки требуемого качества из данного полимера, так и его высокой прочностью, химической стойкостью, термостойкостью [60]. Высокие прочностные характеристики ПЭТФ позволяют многократное использование мембран на его основе в процессах с высоким рабочим давлением и гидравлическими ударами, что особенно важно при их использовании в ультрафильтрации. Верхний предел рабочих температур для мембран на основе ПЭТФ – 150 °С. Полиэтилентерефталат практически не растворяется в большинстве органических растворителей, химически стоек к действию разбавленных щелочей и умеренно-концентрированных кислот [61]. Технология получения трековых мембран из ПЭТФ включает следующие стадии: облучение пленок тяжелыми ионами или осколками деления; облучение пленок в ультрафиолетовой области спектра, при этом усиливается деструкция полимера в дефектных областях; травление пленок концентрированными растворами щелочей (KOH или NaOH) при повышенных температурах 40÷80°C; нейтрализация щелочи раствором уксусной кислоты; промывка мембраны водой и последующая сушка. В качестве травителя могут быть также использованы растворы карбонатов щелочных металлов (K_2CO_3 или Na_2CO_3). Трековые мембраны из полиэтилентерефталата выпускаются с диапазоном диаметров пор, позволяющим их использование практически во всех типах мембранных процессов.

Трековые мембраны зарубежных компаний в основном производятся на основе поликарбоната (ПК), в частности на основе 2-2-бис(4-оксифенил)пропана [62-64]. Мембраны на основе ПК не уступают трековым мембранам из ПЭТФ по прочностным свойствам и близки по термостойкости. Поликарбонат стоек к действию большинства неполярных (особенно алифатических) растворителей, стоек к действию разбавленных кислот [60]. Поликарбонат биологически неактивен, что позволяет широкое использование мембран на его основе для работы в контакте с биосредами – областью наиболее эффективного применения трековых мембран. К недостаткам трековых мембран на основе ПК можно отнести невысокую стойкость к щелочам и полярным растворителям. Травление облученных пленок на основе ПК производят реагентами, аналогичными используемым при травлении облученных пленок из ПЭТФ – концентрированными растворами щелочей при повышенных температурах. Облученные пленки из данного полимера характеризуются очень высокой селективностью травления, что позволяет синтезировать на основе данного полимера трековые мембраны с высокой степенью изотропии формы пор. Диапазон диаметров пор выпускаемых трековых мембран из поликарбоната практически совпадает с диапазоном диаметров пор мембран из ПЭТФ.

Высокая химическая стойкость полипропилена (ПП), в том числе в широкой области значений pH, делает перспективным его применение для производства трековых мембран [65]. По термостойкости полипропилен уступает полиэтилентерефталату, поликарбонату и полиимиду, тем не менее мембраны на его основе могут быть широко использованы при температуре промышленных вод для их очистки, выделения микропримесей ценных соединений. Чистый полипропилен физиологически безвреден. Более высокая, по сравнению с другими полимерами, используемыми для производства трековых мембран, химическая чистота самого материала в сочетании с высокой химической стойкостью делает возможным использование мембран на его основе для очистки кристаллизационных растворов, а также реагентов,

используемых в полупроводниковых технологиях. К недостаткам трековых мембран на основе ПП можно отнести их набухание в органических растворителях вследствие образования аморфной фазы при облучении пленок, невысокие прочностные свойства и низкая стойкость к окислителям. Травление облученных пленок ПП производят хромовой смесью при 80°C [66], что вносит дополнительные сложности в технологию их синтеза, связанные с подключением стадий их отмытки от травителя. В настоящее время из полипропилена производятся в основном микрофильтрационные мембраны.

Проблема использования трековых мембран в агрессивных средах в области высоких температур в значительной мере может быть решена с помощью полиимида (поли-(4,4'-дифенилоксид)-пиромеллитимида) [61; 67; 68]. Мембраны из этого полимера обладают уникальной термостойкостью, стойки к действию кислот и щелочей, различных окислителей, не растворимы в большинстве органических растворителей, обладают высокой радиационной стойкостью. Высокая радиационная и термическая стойкость полиимидных (ПИ) трековых мембран необходима при их использовании для решения задач, связанных с прецизионной очисткой веществ в электронной промышленности, атомной энергетике, а также при необходимости использования жестких методов стерилизации фильтров. Однако необходимо учитывать увеличение хрупкости пленок ПИ после их травления, что значительно усложняет процесс их монтажа и эксплуатации. Травление облученного ПИ производят растворами сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO), но существует также и более экологически приемлемая методика травления концентрированной перекисью водорода [69]. На основе ПИ получают трековые ультра- и микрофильтрационные мембраны.

Проблема получения трековых мембран с высокой термо- и химической стойкостью может быть решена с использованием для их производства фторсодержащих полимеров [70]. Кроме того, их низкая адсорбционная активность по отношению к белкам делает использование данных полимеров чрезвычайно перспективным для синтеза трековых мембран. Однако, высокая

химическая и радиационная стойкость этих полимеров значительно усложняет технологический процесс производства трековых мембран на их основе (особенно на стадии их травления). Трековые мембраны из данных полимеров превосходят по химической стойкости к действию различных кислот, щелочей, большинства полярных и неполярных растворителей (за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида) все остальные трековые мембраны. Травление облученных пленок ПВДФ производят концентрированными растворами перманганата калия со щелочью, поэтому, как и в случае трековых мембран из полипропилена, технология производства мембран из ПВДФ включает стадию многоступенчатой отмывки от травителя и продуктов травления. На основе поливинилиденфторида и его сополимеров получают только трековые микрофильтрационные мембраны.

Кроме технологии производства «классических» трековых мембран, в настоящее время ведутся исследования по синтезу мембран с геометрически модифицированной структурой – мембран с асимметричной и регулярной структурой пор [46; 71].

Асимметричные трековые мембраны – это уже другой тип трековых мембран, обладающий улучшенными транспортными и селективными характеристиками, так как подразумевает наличие тонкого селективного слоя, нанесенного на поверхность трековой мембраны или же организованного непосредственно в структуре самой мембраны. Существующие методики позволяют получать асимметричные ультра- и микрофильтрационные трековые мембраны с толщиной селективного слоя 50-500 нм, производительность которых более чем на порядок превышает производительность трековых мембран с тем же диаметром пор. Проведенный сравнительный анализ свойств полученных трековых мембран с асимметричной структурой пор и образцов ультра- и микрофильтрационных коммерческих мембран сетчатого типа показал, что трековые мембраны по ряду важных эксплуатационных свойств превосходят коммерческие сетчатые мембраны [71-73]. Таким образом, разработка методов синтеза трековых мембран с асимметричной структурой

пор является одним из перспективных направлений развития мембранной технологии.

Другой тип трековых мембран – это мембраны с регулярной структурой пор [74; 75]. Для производства регулярных трековых мембран облучение полимерной пленки производится через маску, содержащую отверстия заданной формы, размера и плотности. При последующем травлении пленки, облученной через маску, образуются мембрана с порами, размер, форма и плотность которых совпадает с соответствующими характеристиками отверстий маски. Использование данной технологии позволяет получать высокопористые мембраны, практически не содержащие дефектов. Однако, сложности с производством высококачественных масок, их высокая стоимость и небольшой срок службы ограничивает сейчас производство регулярных трековых мембран.

Таким образом, обобщая представленные материалы, можно сказать, что с момента появления первых образцов трековых мембран [40] в настоящее время технология их синтеза превратилось в развитое направление современных мембранных технологий. Неоспоримым является приоритет российских ученых в области развития технологии синтеза трековых мембран и исследования структуры их пор. Имеющиеся методики позволяют реализовывать синтез трековых мембран с различными модификациями поровой структуры. Поэтому по ряду основных характеристик, таких как дефектность, распределение пор по размерам и др., современные трековые мембраны удовлетворяют ряду требований, предъявляемым к современным мембранным материалам. Однако, ограниченность выбора исходных полимеров, используемых для производства, не всегда позволяет получать трековые мембраны с требуемыми поверхностными свойствами (степень гидрофильности, знак и величина поверхностного заряда, адсорбционная активность), что понижает эффективность использования мембран в процессах разделения.

1.3.4. Свойства трековых мембран в процессах мембранного разделения

В данном разделе будут рассмотрены основные коллоидно-химические свойства поверхности трековых мембран и их связь с эксплуатационными характеристиками мембран в зависимости от типа мембранного процесса, в котором они применяются.

Как было показано выше, 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 определяется комплексно как свойствами структуры их пор, так и физико-химическими свойствами полимерной матрицы мембраны и коллоидно-химическими свойствами поверхности их порового пространства [76].

С момента создания трековых мембран наибольшее внимание уделялось их порометрии. В отличие от структуры полимерных мембран сетчатого типа, поровая структура изотропных трековых мембран представляет собой набор цилиндрических пор, практически одинаковых по размеру и форме, что обеспечивает их высокие селективные свойства во всех мембранных процессах [42]. Свойства изотропных трековых мембран характеризуется длиной, диаметром и плотностью пор (значение пористости мембраны легко рассчитывается на основе этих трех величин), а в случае асимметричных мембран добавляются характеристики формы пор и толщина селективного слоя. В настоящее время выпускаются изотропные трековые ультра- и микрофльтрационные мембраны с диаметрами пор в диапазоне от 15 до 12000 нм, и экспериментальные партии асимметричных ультра и микрофльтрационных мембран с диаметрами пор 20-5000 нм; плотность их пор в зависимости от диаметра может составлять 10^8 - 10^{10} см⁻², толщина стандартно выпускаемых трековых мембран (и соответственно длина пор для изотропных мембран) равняется ≈ 10 мкм.

Для исследования геометрии и структуры пор трековых мембран

используются электронная и оптическая микроскопия, жидкостная порометрия, поточные методы (газо- и гидродинамические), метод «точки пузырька» [34; 76-78] и др. [79; 80]. Эти методы позволяют определять основные параметры пор мембран: средний размер пор D , плотность пор N (количества пор на 1 см^2 поверхности мембраны) и связанные с этими величинами значения пористости P (доли от общей поверхности мембраны или ее объема, занятой порами).

Коллоидно-химические свойства поверхности трековых мембран, наравне со свойствами их поровой структуры, также в значительной мере определяют ряд их важных эксплуатационных свойств, таких как селективность, скорость забивки и производительность. Из анализа моделей селективной проницаемости [33; 81-84] и данных о практических и теоретических основах мембранного разделения [33; 34; 85] следует, что на процесс фильтрации жидких систем определяющее влияние оказывает взаимодействие компонентов разделяемой системы с мембраной. Силы этого взаимодействия определяются свойствами фильтруемой системы и коллоидно-химическими свойствами поверхности полимерной мембраны. На перенос разделяемых веществ через мембрану большое влияние оказывает структурные свойства растворителя (воды) и взаимодействие его с мембраной. Вода может содержать образованные за счет водородных связей молекулярные группы, состоящие примерно из сотни молекул каждая. Устойчивость таких молекулярных групп в воде зависит не только от температуры, но и от природы растворенных в ней веществ и свойств поверхности мембраны. Гидрофобные мембраны стремятся оттолкнуть молекулы воды; последние превращаются в большие лёдоподобные и малоподвижные молекулярные ассоциаты. Присутствие на поверхности мембраны полярных групп (COOH , NH_2 , OH , CHO) может противодействовать тенденции молекул воды к связыванию, что приводит к разрушению групп молекул и способствует увеличению потока воды через мембрану. Набор коллоидно-химических свойств поверхности мембраны является специфическим не только для каждого из типов мембранных процессов, но и для конкретного технологического процесса мембранного разделения. Ниже

будут кратко рассмотрены основные мембранные процессы, в которых используются трековые мембраны и более детально будут изложены современные научные представления о связи эксплуатационных свойств трековых мембран в этих процессах с их поверхностными свойствами.

1.4. Мембранные процессы

Прежде всего, необходимо остановиться на классификации мембранных процессов и используемых для этого мембран [86]. На ранних стадиях развития мембранных методов их применение, главным образом, было связано с очисткой растворов коллоидов от различных низкомолекулярных примесей, однако с расширением круга технологических задач, решаемых мембранными процессами, произошла их дифференциация на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию и обратный осмос (гиперфильтрацию) [13; 81]. Тем не менее, четких границ, разделяющих данные процессы на абсолютно самостоятельные, не существует, что связано с перекрыванием физико-химических процессов, лежащих в их основе, близости решаемых задач и технической реализации.

Существует несколько принципов классификации мембранных процессов: классификация по принципу задержания частиц определенных размеров; классификация, основанная на задержании частиц определенной молекулярной массы, лежащие в основе калибровки мембран большинства зарубежных фирм; классификация по диаметру пор и по расходу продавливаемой жидкости [34; 81]. Однако, ни одна из вышперечисленных классификаций не может быть универсально применена. Это связано, например, в случае классификации по размерам пор, с необходимостью наличия у мембран цилиндрических пор, перпендикулярных поверхности, что присуще не всем типам мембран, или с отсутствием учета размеров частиц в случае классификации по задерживаемой молекулярной массе частиц. По-видимому, наименее формальным следует считать разграничение методов ультра- и микрофильтрации по фазовым состояниям разделяемой системы

(соответственно, растворы и суспензии), а методов ультрафильтрации и обратного осмоса – по механизму проницаемости (соответственно, вязкое течение и активированная диффузия). Учитывая строение системы пор трековых мембран, для их классификации наиболее приемлемой является классификация по размерам пор и области рабочих давлений, используемых в процессе: микрофильтрация ($D=50\div 5000$ нм, $\Delta P=0,05\div 0,1$ МПа), ультрафильтрация ($D=10\div 50$ нм, $\Delta P=0,1\div 2,0$ МПа), нанофильтрация ($D=3\div 10$ нм, $\Delta P=1\div 25$ МПа), обратный осмос ($D<3$ нм $\Delta P=1\div 25$ МПа). Как говорилось выше, современные технологии синтеза позволяют получать трековые мембраны с диаметрами и структурой пор, прочностными свойствами, удовлетворяющими требованиям любого из вышеописанных типов процессов (за исключением, правда, обратного осмоса).

Нанофильтрация занимает промежуточное положение между ультрафильтрацией и обратным осмосом, поэтому данный процесс может быть использован для разделения истинных растворов неорганических или органических соединений. Основными направлениями использования нанофильтрации являются процессы обессоливания воды и получение особо чистой воды для электронной промышленности [37]. Кроме этого, наиболее перспективным использованием нанофильтрации является получение высококачественной питьевой воды [12; 87].

Основы структурного механизма обратноосмотического и нанофильтрационного разделения развиты в работах [33; 88]. Для рассмотрения этого механизма используется капиллярно-фильтрационная модель. Эффект разделения, согласно трактовке авторов, обусловлен различным характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества с поверхностью пор мембраны. Для водных растворов существенную роль могут играть структурные эффекты, связанные с измененным состоянием воды в тонких порах и перестройкой гидратной оболочки ионов и полярных молекул при прохождении через тонкую пору. Это позволяет рассматривать процесс прохождения молекул растворенного вещества через мембрану как

преодоление некоего потенциального барьера, различного по высоте для различных молекул и ионов. Например, в гидрофильных тонкопористых мембранах происходит структурные изменения воды в приповерхностных слоях. В этих слоях вода обладает повышенной плотностью, пониженной подвижностью, диэлектрической проницаемостью и растворяющей способностью. По мнению авторов данной модели [89], это определяет селективные свойства нанофильтрационных мембран по отношению к электролитам и неионным компонентам водных растворов. Таким образом, степень гидрофильности поверхности мембраны существенным образом влияет на ее разделяющую способность [90].

Особенности химического строения полимеров, используемых для производства трековых мембран [91], и происходящие химические изменения этих полимеров на стадии травления треков при производстве мембран данного типа, приводит к тому, что при контакте с водными растворами поверхность их пор приобретает электрический заряд [92]. Это обусловлено наличием на поверхности мембраны, как на границе между средами с различной диэлектрической проницаемостью, заряженных групп, образующихся в результате диссоциации (COOH) или поляризации. Наличие заряда на поверхности трековых мембран вызывает особое внимание к механизму, объясняющему их селективные свойства действием зарядового фактора. В общих чертах, данный процесс на простейшем примере транспорта раствора бинарного электролита рассматривается следующим образом. Если поверхность матрицы мембраны обладает фиксированным зарядом заметной величины, а ее поры достаточно узкие, то в соответствии с условием интегральной электронейтральности концентрация противоионов в порах мембраны должна быть заметно больше концентрации коионов. В силу этого при продавливании раствора через поры мембраны в начальный момент наблюдается преимущественный транспорт противоионов. В результате на мембране возникает электрическое поле, характеризуемое потенциалом течения. Это поле вызывает электромиграционные потоки: поток

протоионов, направленный противоположно конвективному потоку, и поток коионов, сонаправленный с конвективным. Так как вся система электрически не замкнута, динамическое равновесие устанавливается при равенстве потоков протоионов и коионов, т.е. при равенстве результирующего тока нулю (условие электронейтральности). Вследствие того, что концентрация коионов в поре мембраны значительно ниже, чем в растворе над мембраной, содержание ионов в фильтрате оказывается ниже, чем в исходном растворе [90].

Из представленных выше материалов о механизмах наночистотного разделения следует, что селективные свойства трековых наночистот существенным образом определяются коллоидно-химическими свойствами полимерной матрицы мембраны и поверхности ее пор, в частности, степенью ее гидрофильности, знаком и плотностью поверхностного заряда [46; 93]. Поэтому при синтезе трековых наночистотных мембран, кроме изучения их поровой структуры, также должно уделяться внимание электроповерхностным свойствам их порового пространства и степени сродства разделяемой системы с поверхностью мембраны.

Ультрачистота, в основном, используется для разделения растворов высокомолекулярных соединений и коллоидных растворов. Подобного рода задачи находят широкое применение в пищевой, фармацевтической и текстильной промышленности, в биотехнологии [14; 44; 94-96]. Основным направлением использования трековых ультрачистот в биотехнологии являются процессы очистки и разделения биологически активных веществ [97].

Несмотря на достаточно явные различия в фазовых состояниях разделяемых систем при ультра- и микрочистоте (как правило это истинные или коллоидные растворы и суспензии, соответственно), представления о механизме селективного разделения для обоих процессов основываются на модели молекулярно-ситового разделения [96] и модели концентрационной (гелевой) поляризации [13]. Согласно первой из них, селективные свойства мембран определяются размером пор, их распределением по размерам, и постулируется однозначная связь между коэффициентом

просеивания и отношением размеров частиц и поры. Согласно второй модели, определяющая роль в механизме разделения принадлежит явлению гелевой поляризации, и селективные свойства мембраны однозначно зависят от селективных свойств слоя геля. Однако, ни одна из этих моделей полностью не может быть применена для описания реальных процессов ультра- и микрофильтрационного разделения. Поэтому для каждого из процессов ультра- и микрофильтрации были разработаны собственные модифицированные модельные механизмы селективного разделения, основанные на классических, но включающих соответствующие поправки для каждого из процессов, которые будут кратко описаны ниже.

Авторами работ [88; 98] для описания ультрафильтрационного разделения была предложена модель поляризационно-ситового механизма. В ней предполагается, что снижение проницаемости мембраны при ультрафильтрации достигается не полной блокировкой ее пор, а их модификацией слоем геля таким образом, что размеры всех пор уменьшаются на постоянную величину. При этом в уменьшенных порах мембраны реализуется молекулярно-ситовый механизм разделения. Считается также, что для возникновения гелевой поляризации размеры фильтруемых молекул должны обеспечивать критическое отношение размеров частиц и поры, характеризующего переход из предгелевого в гелевый режим концентрационной поляризации. Предложенное аналитическое выражение для ультрафильтрации в рамках предложенной модели и экспериментальные данные дают достаточно хорошее соответствие.

Проведенные исследования ультрафильтрационного разделения непосредственно на трековых мембранах, описанные в работах [39; 45; 82], показывают, что механизмы разделения на мембранах данного типа и традиционных мембранах с сетчатой структурой пор существенно различаются. Это связано с тем, что в случае трековых мембран гелевой поляризации предшествует забивка пор, обусловленная адсорбцией макромолекул биополимеров на поверхности мембраны и поверхности пор и механическая

закупорка этих пор. Данное явление нежелательно, так как приводит к значительному снижению производительных свойств мембран и к расширению дисперсии кривых задержания. Подобное различие в механизмах ультрафильтрации с использованием сетчатых и трековых мембран обусловлено особенностями строения поровой структуры последних и, в значительной степени, высокой адсорбционной активностью поверхности полимерной матрицы трековых мембран.

Другим важным параметром [99], характеризующим эффективность использования мембран для ультрафильтрационного разделения, является необратимая адсорбция компонентов фильтруемой смеси на поверхности матрицы мембраны, т.к. она приводит к потерям целевых компонентов и усложнению регенерации использованной мембраны. Коллоидно-химические свойства поверхности полимеров, используемых для производства трековых мембран, в частности степень гидрофильности поверхности [92; 100], зачастую являются основной причиной высокой адсорбционной активности по отношению к белкам для мембран данного типа. Это существенно образом снижает эффективность их использования в процессах ультрафильтрационного разделения белковых систем.

Для исследования селективных и структурных свойств ультрафильтрационных мембран и трековых ультрафильтров используются методы калибровки, заключающиеся в определении задерживающей способности мембраны по отношению к веществам с известной молекулярной массой или размерами частиц. Наиболее точным среди методов калибровки ультрафильтрационных мембран является методика, разработанная в Институте особо чистых биопрепаратов (Санкт-Петербург) А.Н. Черкасовым [98; 101]. В общих чертах эта методика заключается в фильтрации при определенных условиях через исследуемый образец мембраны специально подобранной калибровочной смеси, состоящей из глобулярных белков различной молекулярной массы и низкомолекулярных веществ. Последующие хроматографические исследования позволяют быстро и точно построить

кривую задержания исследуемого образца мембраны и определить величину номинально отсекаемой молекулярной массы. Одновременно данная методика позволяет определить производительные свойства мембраны в режиме ультрафильтрации, исследовать ее порометрические свойства (определить размер пор, толщину селективного слоя, наличие дефектов в структуре мембраны и их приблизительный размер) и исследовать адсорбционную активность поверхности мембран по отношению к компонентам фильтруемой смеси.

Микрофильтрация используется для разделения и концентрирования суспензий и эмульсий. Среди разнообразных промышленных применений микрофильтрации основными являются стерилизация и осветление всех видов напитков и лекарственных препаратов в пищевой и фармацевтической промышленности, обработка сточных вод. Новыми направлениями использования микрофильтрации являются биотехнология и биомедицинская технология [95; 102]. Одним из наиболее успешных из них является использование трековых микрофильтров для отделения плазмы с ее ценными компонентами от клеток крови [103; 104].

Говоря о механизмах селективного задержания микрофильтрационных мембран [1; 88; 96], следует различать процессы, идущие при низких концентрациях дисперсной фазы (стерилизующая фильтрация, удаление частиц из растворов, бактериологический анализ и др.), и разнообразные процессы микрофильтрационного концентрирования. При микрофильтрации суспензий низких концентраций ($1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$) на мембране происходит разделение частиц по ситовому механизму, который подавляется при повышении концентрации частиц или их накоплении со временем фильтрации существенно более сильными поляризационными эффектами. Более высокая производительность микрофильтрационных мембран, по сравнению с ультрафильтрами, в сочетании с низкой диффузионной подвижностью частиц дисперсной фазы приводят к их концентрированию у поверхности мембраны, необходимому для компенсации фильтрационного и диффузионного массопереноса. Требуемый

баланс потоков достигается полным перекрытием пор микрофилтра и снижением его проницаемости за счет увеличения толщины слоя геля, т.е. реализуется классический механизм гелевой поляризации. Одновременно с падением проницаемости мембраны наблюдается изменение ее селективных свойств, которые теперь полностью определяются селективностью поляризационного слоя, образовавшегося на поверхности микрофилтра. Таким образом реализуется эффект динамических мембран [35; 105]. Механизм формирования динамических мембран может заключаться во взаимодействии частиц фильтруемого вещества с матрицей мембраны (динамические мембраны I класса) или в накоплении частиц в порах и на поверхности мембраны за счет стерических препятствий и их эффективного конвективного подвода потоком фильтруемой системы (динамические мембраны II класса) [106].

Формирование динамических мембран I класса наблюдается в том случае, когда соизмеримы размеры пор мембраны и дисперсных частиц [107]. Последние могут диффундировать в поры мембраны самопроизвольно или с помощью конвективного потока. В результате взаимодействия между частицами и поверхностью матрицы мембраны поры закупориваются, что обеспечивает формирование динамической мембраны. Динамические мембраны II класса формируются при фильтрации через мембраны, размер пор которых на много превышает размер частиц. Точный механизм формирования таких мембран определенно не установлен, на качественном уровне он описан в работе [108]. Предполагается, что данный процесс состоит из двух этапов. На первом этапе в результате сил межмолекулярного взаимодействия частиц и матрицы мембраны, обусловленных электростатическими и дисперсионными эффектами, на поверхности пор осаждаются дисперсные частицы, т.е. формируется слой, обладающий задерживающей способностью по отношению к частицам. На втором этапе происходит образование второго слоя, представляющего собой задерживающий барьер по отношению к меньшим частицам фильтруемой системы. Данный слой находится в динамическом равновесии с фильтруемым раствором.

Примером задачи, для эффективного решения которой требуется, чтобы мембрана обладала строго определенным комплексом коллоидно-химических свойств, является использование микрофльтрации для оценки качества питьевой воды и для ее санитарно-бактериологического анализа [14; 15]. В этом случае мембраны должны полностью сорбировать бактерии и фаги, присутствующие в пробе воды. Для решения данной задачи с использованием трековых мембран необходимо разработать методы, позволяющие заданным образом изменять адсорбционные свойства их поверхности.

Представленные выше данные, касающиеся механизмов микрофльтрационного разделения, показывают, что они, как и для нано- и ультрафльтрации, в значительной степени определяются коллоидно-химическими свойствами поверхности полимерной матрицы мембран. Возможность регулирования этих свойств является решающим фактором для эффективного использования трековых мембран в процессах микрофльтрационного разделения и концентрирования. Соответственно, задачи изменения разделяющей способности микрофльтров могут быть решены путем модифицирования свойств поверхности используемой мембраны [109-111].

Из описания современных представлений о механизмах процессов мембранного разделения и связи эксплуатационных характеристик мембран (на примере трековых) с коллоидно-химическими свойствами их поверхности видно, что именно эти свойства в значительной степени и определяют поведение во всех процессах мембранного разделения. В ряде случаев для эффективного использования мембраны требуется, чтобы она обладала строго определенным набором свойств (знаком и/или величиной заряда поверхности, степенью гидрофильности, адсорбционной активностью). Как говорилось выше, трековые мембраны производятся на основе ограниченного ряда полимеров, свойства поверхности которых (в частности, степень гидрофильности их поверхности) в ряде случаев не удовлетворяют требуемым. Поэтому, задача синтеза мембран с требуемыми свойствами поверхности

является чрезвычайно актуальной, а ограничение по использованию полимеров для производства трековых мембран делает наиболее эффективным решением этой задачи с использованием различных методов модификации.

1.5. Методы модификации трековых мембран

В данном разделе будет дано описание основных подходов к решению проблемы модификации полимерных пористых систем и трековых мембран, в частности, будет представлен анализ эффективности использования различных методов для модификации их поверхности. Основным требованием, предъявляемым к методам модификации трековых мембран, является возможность обработки всего порового пространства. При этом модификация не должна существенно изменять саму поровую структуру, иначе это может привести к потере селективных и производительных свойств мембраны. Известные методы модификации полимерных пористых [112] систем могут быть условно разделены на две группы: методы, заключающиеся в нанесении на поверхность мембраны низко- или высокомолекулярного соединения, формирующего слой с заданными свойствами [113]; принцип действия методов второй группы состоит в изменении физико-химических свойств тонкого приповерхностного слоя полимера мембраны. К первой группе методов относятся плазмо- [113-115], радиационно-химическая прививка [116] и полимеризация [117], модификация путем физической или химической адсорбции или химической прививки различных высокомолекулярных соединений [109-111; 118]. Наибольшее распространение среди методов данной группы нашли радиационно-химические методы. Такие методы, благодаря своей технологичности, находят применение для получения полимерных материалов, в том числе и пористых, с улучшенной биосовместимостью, с иммобилизованными биологически активными веществами и др.

Имеются литературные данные о модификации трековых мембран путем радиационно-прививочной полимеризации мономеров и полимеров различной природы [22; 119]. Исследования структурных, селективных и производительных свойств мембран показывают, что модификация

сопровождается существенным изменением всех этих свойств. Уже при незначительных степенях прививки любого из полимеров, не превышающих 4%, происходит двукратное уменьшение диаметров пор мембран и, соответственно, снижается их производительность. Прививка полиакриловой кислоты приводит к увеличению задержания мембранами ионогенных красителей вследствие уменьшения эффективного диаметра пор и возрастания роли электрохимических взаимодействий между поверхностью мембраны и компонентами фильтруемой системы. Однако, во всех случаях было обнаружено, что прививка осуществляется на внешней стороне мембраны и в меньшей степени в порах. Влияние модификации на изменение степени гидрофильности поверхности трековых мембран ощущается только при значительных степенях прививки (7-10%), при которых происходят значительное уменьшение диаметров пор и снижение производительности (в 100 раз) даже на крупнопористых мембранах с $D_{исх}=0,1$ мкм. Это связано с тем, что прививка в данных условиях [120] преимущественно осуществляется вокруг устьев пор вследствие энергетической и химической неоднородности поверхности.

В работе [121] представлены данные о влиянии модификации путем химически-инициированной прививки метакриловой кислоты и адсорбции поверхностно активных веществ различной молекулярной массы (полиэтиленгликоля, ДНК, сывороточного альбумина) на степень гидрофильности и адсорбционные свойства трековых мембран из полиэтилентерефталата с $D_{исх}=0,02-0,45$ мкм. Прививку метакриловой кислоты исследовали только на мембранах с $D_{исх}=0,45$ мкм, так как использование данной методики прививки не позволяет модифицировать мембраны с малыми порами вследствие частичной или полной их закупорки. Результаты исследований, представленные в данной работе, показывают, что все использованные методы модификации приводят к незначительной гидрофилизации поверхности трековых мембран (краевой угол смачивания снижается до 65-50°).

Ряд исследований [100; 122] посвящен модификации трековых мембран из ПЭТФ различными водорастворимыми полимерами (поливинилпирролидоном, поливинилкапралактамом, полиэтиленимином и их сополимерами) за счет химической адсорбции или координационного взаимодействия. Представленные в этих работах данные свидетельствуют о значительном снижении адсорбционной активности мембран после модификации при сохранении их производительных свойств. Однако, отсутствие химического взаимодействия между поверхностью мембраны и молекулами модификатора подразумевает возможность его смывания в процессе эксплуатации. Поэтому мембраны, модифицированные данным образом, могут быть использованы в процессах с коротким циклом работы при небольших потоках, для которых не критично загрязнение пермеата молекулами модификатора.

Перспективным считается использование для модификации мембран так называемых «умных» полимеров [100; 113; 122-125]. Данные полимеры способны изменять свои размеры и некоторые другие свойства (плотность, растворимость) под влиянием параметров внешней среды. Использование таких полимеров для модификации позволяет получать полимерные мембраны с управляемыми селективными и производительными свойствами. Авторами работ [126; 127] была осуществлена модификация трековых мембран из полиэтилентерефталата с $D_{исх}=0,03-1$ мкм и полипропилена с $D_{исх}=0,3-0,9$ мкм методом радиационной прививочной полимеризации гидрофильного полимера - поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) [21] и «умного» термочувствительного полимера поли-N-изопропилакриламида (п-N-ИПААм) [123; 124].

В результате модификации гидрофобных мембран из полипропилена гидрофильным (ПМВП) со степенью прививки 5-7% происходило снижение краевого угла смачивания их поверхности от 95° до 55° , что в свою очередь приводило к увеличению их производительных свойств. Однако, при больших степенях прививки для всех образцов мембран их производительность значительно снижалась, что связано с зарастанием пор модифицирующим

полимером и даже образованием внутри пор тонких перегородок.

Модификация (п-N-ИПААм) позволила получить трековые мембраны с термоуправляемой производительностью: в интервале температур, соответствующих фазовому переходу привитого полимера (30-34°C), производительность мембран скачкообразно изменялась в 2-4 раза в зависимости от степени прививки.

К достоинствам этих методов можно отнести возможность использования огромного количества разных полимеров и низкомолекулярных веществ, обладающих спектром разнообразных свойств, для модификации поверхности трековых мембран. Однако, разработанные на данный момент времени методики модификации путем прививки позволяют эффективно их использовать лишь для трековых микрофильтрационных мембран и ограниченно для трековых ультрафильтров. Это связано со значительными изменениями структуры пор модифицированных трековых мембран (вплоть до полного их зарастания) в результате образования значительного по толщине слоя модифицирующего вещества, что, в свою очередь, приводит к существенному изменению производительных и селективных свойств мембран [48]. Для мембран, модифицированных путем адсорбции, возможно смывание модификатора с их поверхности, что приводит к загрязнению пермеата и снижению собственно эффекта модифицирования [121].

Другим методом модификации трековых мембран является газофазная обработка дифторидом ксенона. Дифторид ксенона – коммерчески выпускаемый реактив, используемый для фторирования органических соединений [128]. Высокая реакционная способность дифторида ксенона в комплексе с его физико-химическими свойствами (высокое давление паров, растворимость в воде и ряде органических растворителей) позволяет проводить с его использованием газофазную и жидкостную обработку. Взаимодействие реакционного газа (паров дифторида ксенона) с полимерной матрицей трековой мембраны будет происходить по всей площади ее поверхности, что позволит решить задачу создания универсального метода модификации трековых

мембран вне зависимости от диаметра их пор. Наиболее полный обзор известных реакций дифторида ксенона с различными органическими и элементарноорганическими соединениями представлен в работах [129; 130].

Группа методов, заключающаяся в изменении свойств тонкого приповерхностного слоя полимера матрицы мембран, менее разнообразна и в настоящее время в основном состоит из методов ионно-плазменной модификации поверхности мембран [104; 110; 131-133]. Современный уровень технологических решений для методов ионно-плазменной обработки делает их использование перспективным для модификации полимерных пористых материалов.

В работах [105; 134] представлены результаты исследования модификации облученных пленок и трековых мембран из полиэтилентерефталата и полипропилена в плазме высокочастотного разряда и нанесение на их поверхность плазменнополимеризованных покрытий. Детально рассмотрено влияние условий плазменной обработки на структуру и комплекс основных свойств трековых мембран, приведены результаты оптимизации параметров модификации. Авторами показано, что, регулируя параметры обработки и условия воздействия плазмы, можно изменять степень гидрофильности поверхности трековых мембран из полиэтилентерефталата в достаточно широких пределах. Гидрофилизация поверхности трековых мембран приводит к увеличению их производительных и селективных свойств. Обработка высокочастотной плазмой может быть эффективно использована для гидрофилизации поверхности гидрофобных трековых мембран из полипропилена [135; 136]. Проведенные исследования зависимости скорости травления полимерной матрицы мембраны от условий плазменной обработки позволили авторам использовать данный метод для получения гидрофильных трековых мембран из полипропилена с асимметричной структурой пор.

Из представленного выше обзора видно, что использование методов модификации, заключающихся в изменении свойств поверхности матрицы мембран, весьма перспективно. Они, в отличие от методов первой группы,

могут быть универсально применены для изменения свойств поверхности любых трековых мембран независимо от размера их пор [110; 119]. В зависимости от используемой полимерной матрицы трековой мембраны, можно подобрать условия модификации, при которых не происходит изменение их поровой структуры. С другой стороны, ионно-плазменные методы могут быть использованы для целенаправленного изменения структуры пор при синтезе асимметричных трековых мембран.

Возможность использования высокотехнологичных плазменных методов в совокупности с современными методами исследования обуславливают необходимость проведения комплексного изучения плазменной модификации трековых мембран [110; 113]. Это позволило бы понять не только имеющиеся противоречия относительно эффективности их использования и механизмов взаимодействия плазмы с полимерами, но и разработать технологически приемлемые подходы к модификации полимерных пористых систем вообще и трековых мембран – в частности.

Выводы к Главе 1

В результате анализа литературных данных можно сделать следующие выводы:

1. В научно-технической литературе практически отсутствуют данные об адсорбционных потерях ионов металлов, высокомолекулярных соединений, коллоидных частиц, на трековых мембранах, которые можно было бы использовать для методов пробоподготовки в аналитической химии.

2. Из литературных данных следует, что трековые мембраны удовлетворяют некоторым требованиям, предъявляемым к мембранам, используемым при пробоподготовке, в силу малого разброса диаметров пор и малой удельной поверхности. Однако, существенным недостатком ТМ является недостаточная производительность мембран по воде при малых давлениях.

3. Физико-химические методы модификации трековых мембран могут существенно изменять адсорбционные и другие свойства поверхности мембран.

4. На основании анализа данных литературного обзора, для выполнения задачи поставленной в работе, необходимо провести анализ адсорбционных свойств трековых мембран, а также исследовать возможности модификации трековых мембран для получения усовершенствованных, более производительных видов фильтров и их применения для фракционирования при анализе вод.

ГЛАВА 2. Материалы и методы (Экспериментальная часть)

2.1. Мембранные материалы

Исходные трековые мембраны (ТМ)

В работе использовались ТМ на основе ПЭТФ-пленок с диаметром пор от 0,02 до 0,2 мкм. Номинальная толщина мембран 10 мкм, плотность пор $n = 7,5 \times 10^{-7} \text{ см}^{-2}$.

Мембраны сетчатого типа

В работе использовались ацетат и нитрат целлюлозные (АЦ, НЦ), полипропиленовые (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ) мембраны производства фирмы "Владисарт" и полиамидные (ПА) мембраны фирмы "Технофильтр".

Армированные мембраны

В работе были впервые использованы армированные трековые мембраны с диаметрами пор от 0,05 до 8 мкм производства фирмы "Медипор лаборатория", разработанные совместно сотрудниками ГЕОХИ и Института кристаллографии РАН. Номинальная толщина мембран 23 мкм, плотность пор $n_{\text{cp}} = 3,6 \times 10^{-8} \text{ см}^{-2}$

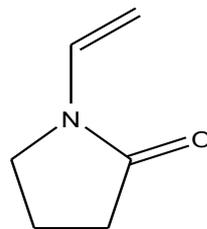
2.2. Реагенты

Полиэтиленимин (ПЭИ)



В работе применялся 50%-ый водный раствор линейного ПЭИ, с молекулярной массой 30-40 кДа. Это прозрачная бесцветная вязкая жидкость, растворимая в воде, спиртах, хлороформе и в некоторых других органических растворителях (производитель BASF, Германия).

Поли-N-винилпирролидон (ПВП)



Аморфный полимер белого цвета, линейного строения, растворим в воде и большинстве органических растворителей. Практически нетоксичен. В работе, в качестве источника ПВП, использовали препарат «Гемодез» (производитель ОАО «Красформа», Красноярск, Россия) – водно-солевой раствор, содержащий 6% низкомолекулярного ПВП (относительная молекулярная масса 4,0-10,0 кДа), а также ионы натрия, калия, кальция, магния, хлора.

Полиэтиленгликоль (ПЭГ)



Низкомолекулярный полиэтиленоксид, представляет собой жидкий или воскообразный продукт, получаемый каталитической полимеризацией этиленоксида при 100÷150 °С. В работе был использован ПЭГ с молекулярной массой 380-420 кДа (производитель Loba Feinchemie, Австрия).

Гепарин

Гепарин – по химической структуре является сложным полисахаридом, сформированным группой сульфатированных мукополисахаридов, состоящих из цепей различной молекулярной массы (ММ в пределах 12-20 кДа). Природный антикоагулянт крови, широко использующийся в медицине как ингибитор одного из факторов свертываемости крови. В работе использовали препарат, содержащий в 5мл 25000 единиц гепарина натрия, 4 мг хлоркрезола в водном растворе для инъекций. Производитель Biochemi., Австрия.

Красители

Родамин С.

Родамин С представляет собой краситель розового цвета. Предоставлен ИК РАН.

Кислотный оранжевый.

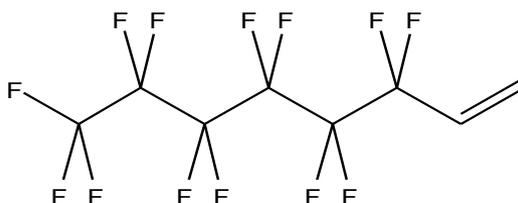
Представляет собой краситель оранжевого цвета. Предоставлен химическим факультетом МГУ.

Модельные органические вещества

В работе использовались модельные органические вещества: овальбумин с мол.м. 45 кДа, гемоглобин – 66 кДа, лизоцим – 14 кДа (производство Sigma-Aldrich).

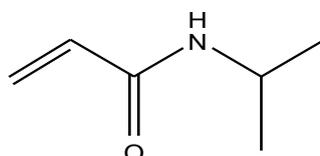
Полимеры модификаторы

1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октэн (ПФО).



В качестве мономера для создания защитного слоя на поверхности ТМ с использованием низкотемпературной плазмы и дальнейшей модификации для получения мембран с коническими порами, использовался 1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октэн (ПФО). Производитель Sigma-Aldrich.

N-Изопропилакриламид (N-ИПААм).



Для получения гидрофильных мембран в качестве мономера для

плазменной полимеризации использовался изопропилакриламид. Производитель Sigma-Aldrich.

2.3. Методы модификации

Полимеризация в плазме

Методы модификации трековых мембран, использованные в работе, можно разделить на две группы: непосредственное нанесение паров модификатора в плазме тлеющего разряда и модификация с использованием растворов. В обоих случаях поверхность предварительно активировалась.

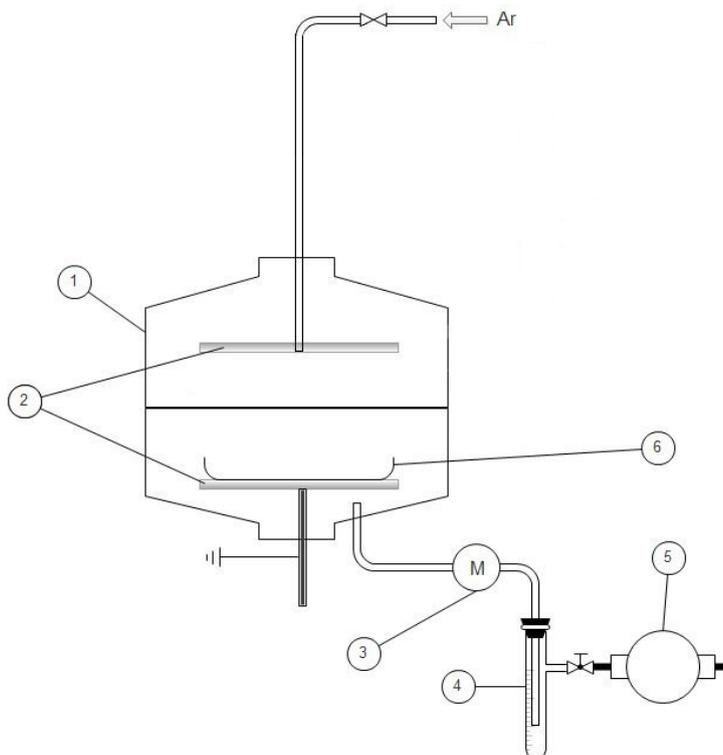


Рисунок 2.3. Схема плазменного реактора, базовый вариант: 1 – реактор, 2 – электроды, 3 – манометр, 4 – азотная ловушка, 5 – насос, 6 – чашка Петри

В работах по модификации поверхности ТМ в низкотемпературной плазме использовалась лабораторная установка, блок-схема которой представлена на рис. 2.3. В качестве источника напряжения использовался RF генератор (13,56 МГц). Использование данной установки позволяет проводить как плазменную обработку поверхности ТМ ионами аргона, кислорода, азота, или смесью этих газов, так параллельную или последующую за плазменной обработкой прививку различных полимеров или мономеров [48; 100].

Метод 1: нанесение ПФО и получение геометрически модифицированных мембран

В описанном виде этот метод разработан нами в процессе выполнения данной диссертационной работы.

В процессе модификации мембрана помещалась на электрод 1, систему вакуумировали в течение 4-6 часов, после чего мембрану обрабатывали плазмой аргона. Поверхность обрабатывалась в течение 4 минут при мощности подаваемого напряжения 50 Вт. Затем систему вновь вакуумировали.

Нанесение модификатора (**1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октэна, ПФО**) происходило при постоянном потоке паров мономера, давление стабилизировали в течение часа при 40 Па. Полимеризацию производили при различных значениях времени и мощности.

По окончании процесса плазменной модификации система вновь вакуумировалась для удаления остатков паров модификатора.

Схема процесса модификации, метод 1 (рис. 2.4.).

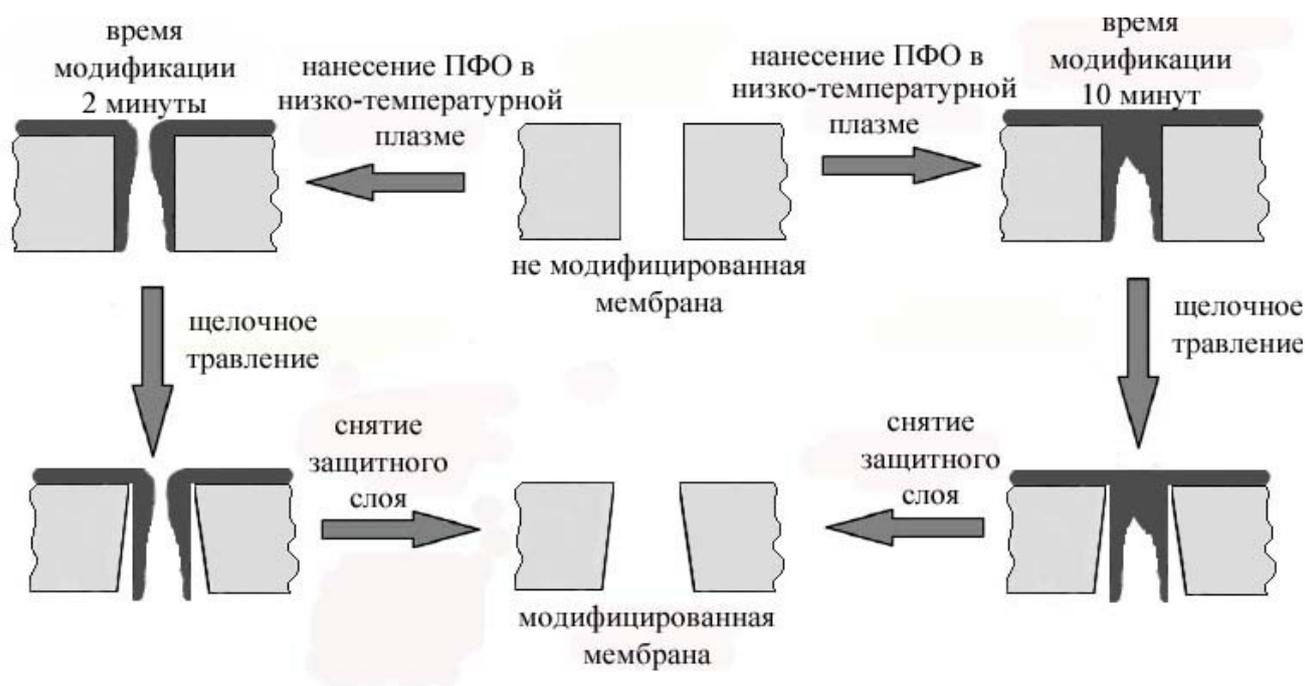


Рис.2.4. Схема геометрической модификации.

Для получения фильтров с ассиметричными порами нами использовался метод "защитного слоя", при котором на одну сторону мембраны наносится защитный слой полимера, инертного к раствору травления (ПФО), а обратная

сторона подвергается обработке 1 М раствором щелочи (щелочное травление). После этого защитный слой удаляется и получается селективная, более производительная мембрана.

Метод 2: нанесение N-ИПААм

Для проведения модификации по второму методу в известную лабораторную установку, мы внесли изменения, показанные на рис.2.5.

Способы модификации из паровой (рис. 2.5.Б), водной и органической сред (2.5.А.) отличаются по технике проведения процесса и конструкцией реактора. При проведении модификации с использованием первого варианта, для использования паров мономера к реактору добавили систему (способную подводить в реактор пары мономера), состоящую из подводной трубки с вакуумным краном и круглодонной колбы, в которую помещали N-ИПААм. Поскольку модификатор представляет собой кристаллическое вещество с невысокой температурой плавления (около 60°C), то модификация производилась при нагреве. По окончании процесса активации поверхности мембран пары мономера подавались в систему при постоянной скорости, для этого вся система подвода и круглодонная колба, содержащая N-ИПААм, нагревалась. Давление в реакторе стабилизировали на отметке 40 Па. Полимеризацию производили при значениях мощности 30 Вт.

Мембрана помещалась в чашку Петри, которая размещалась на нижнем электроде (рис.2.5.А.), затем система вакуумировалась. По окончании плазменной обработки поверхности аргоном, давление в системе выравнивали с атмосферным. Для этого не выключали тока инертного газа. Затем в систему подавали 50 мл 1 М водного раствора, содержащего модификатор, предварительно нагретого до 50°C. При этом вся система подачи нагревалась, далее из реактора извлекали чашку Петри, содержащую мембрану и модифицирующий раствор, и нагревали при постоянной температуре 50-55°C в течение 2 ч. Затем промывали мембрану дистиллированной водой для удаления избытка модификатора.

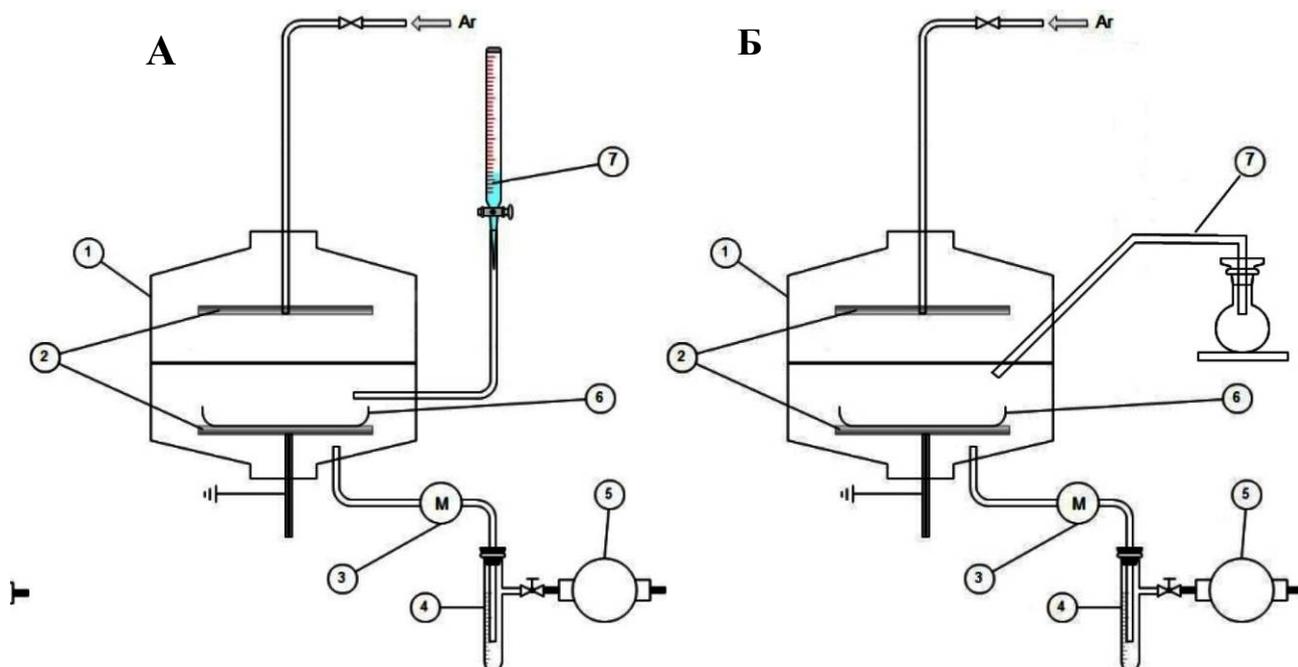


Рисунок 2.5. Схема плазменного реактора, модификатора из раствора (А), модификатора в кристаллическом состоянии (Б).

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

В случае модификации из растворов, для предотвращения контакта активированной поверхности с воздухом, что может привести к уменьшению активных центров, в конструкцию реактора добавили систему подачи растворов. Сама мембрана при этом помещалась в чашку Петри, и после окончания процесса активации систему отключали от вакуумного насоса. Давление в реакторе уравнивали с атмосферным путем подачи в систему избытка аргона. После этого в систему подавали 50 мл 1 М водного раствора модификатора, предварительно нагретого до 50°C , покрывая им всю поверхность мембраны; система подачи также подогревалась. Далее из реактора извлекали чашку Петри, содержащую мембрану и модифицирующий раствор, помещали в емкость, содержащую избыток раствора модификатора и нагревали при постоянной температуре $50\text{-}55^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч. Мембрану извлекали и промывали большим объемом дистиллированной воды для удаления избытка модификатора.

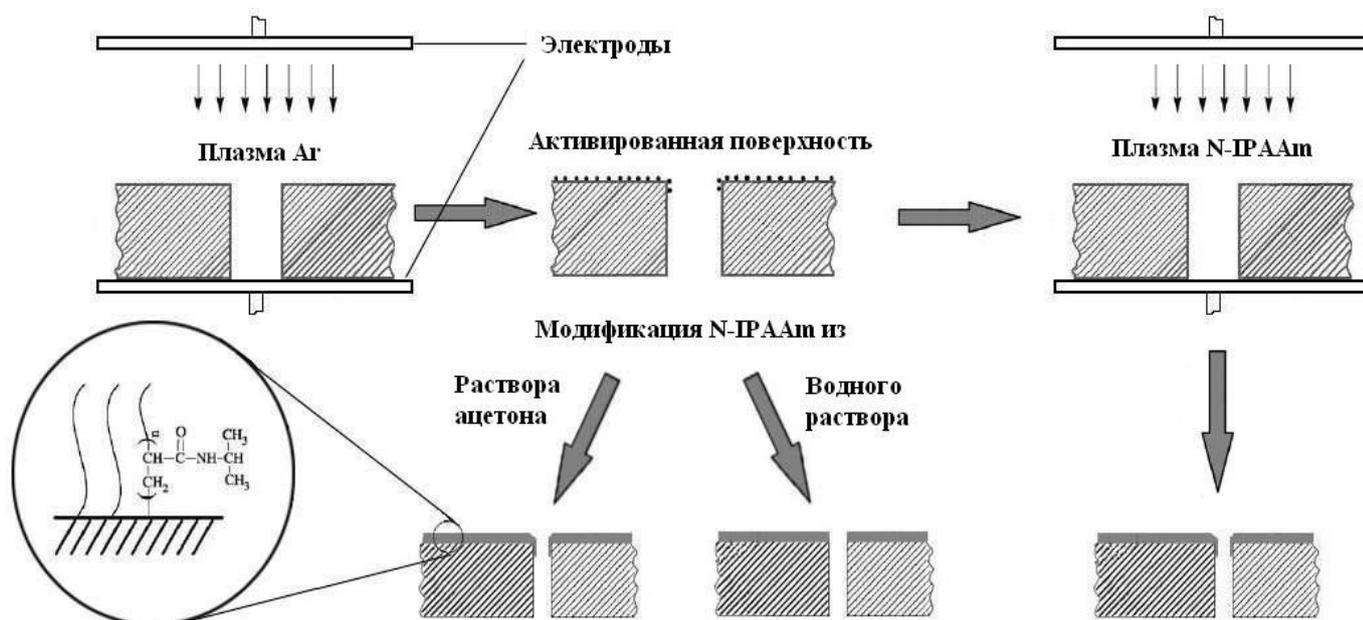


Рис.2.6. Схема нанесения N-ИПААм.

Еще один вариант модификации предусматривал использование вместо воды неводного растворителя – ацетона, последовательность применения остальных операций была как в способе, описанном выше для водного раствора.

Процессы модификации из водной и органической фаз отличны (рис. 2.6). При использовании водного раствора модификатора нанесение происходит только на поверхности мембраны, практически не затрагивая поровое пространство. В случае использования в качестве растворителя ацетона, модификация происходит не только на поверхности, но и в поре. Это связано с тем, что поверхность мембраны представляет собой гидрофобный полимер.

Третий вариант модификации представлял собой непосредственное нанесение паров N-ИПААм в низкотемпературной плазме. Для этого конструкцию плазменного реактора усовершенствовали (рис.2.5.Б.).

Поскольку N-ИПААм представляет собой кристаллическое вещество, то для модификации возможно использовать пары мономера. Для этого кристаллы вещества помещали в круглодонную колбу, которую нагревали до постоянной температуры (80⁰С). Давление в реакторе стабилизировали при 40 Па. Полимеризацию производили при значениях мощности 30 Вт.

Армирование трековых мембран

Для удобства выполнения рутинной работы с ТМ и дополнительного увеличения их прочностных свойств, необходимо создание композитных фильтрующих элементов на основе ТМ. Задача может быть решена путем дублирования ТМ и нетканого полимерного материала. ТМ в фильтрующих элементах выполняет роль селективного мембранного слоя, а нетканый материал роль армирующего слоя, который и обеспечивает дополнительную жесткость ТМ. Работы проводились совместно с сотрудниками Института кристаллографии РАН. В ИПАЗТ "Медипор лаборатория" была выпущена опытная партия мембран.

В качестве микрофильтрационных мембран и фильтров были использованы трековые мембраны (ТМ) с диаметрами пор 0,1; 0,2; 0,4; 1; 3; 5 и 8 мкм полученные в ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна). Выбор именно этого производителя ТМ был обусловлен результатами сравнительной аттестации трековых микрофильтров с диаметром пор 0,4 мкм, полученных в ЛЯР ОИЯИ, ФТИ РАН (г. С.-Петербург) и ГНЦ РФ ФЭИ (г. Обнинск). Трековые мембраны и фильтры из полиэтилентерефталата получали по традиционной технологии, состоящей из следующих этапов:

- облучение тонких (8-25 мкм) пленок тяжелыми ускоренными ионами или осколками деления (циклотрон У-400 ЛЯР ОИЯИ) с энергиями не менее 1 МэВ/а.е.м. (флюенс ионов для получения трековых мембран с необходимым размером пор составлял от 10^6 до $4,5 \times 10^9$ см²);
- двойное облучение пленок из ПЭТФ толщиной 23 мкм ионами Кг (флюенс от 10^8 до 2×10^9 см, глубина проникновения ионов при вторичном облучении 16-20 мкм) с целью получения высокого числа пор на единицу поверхности ($n \sim 3.2-4.6 \times 10^{-8}$ см⁻²);
- сенсбилизация ("закрепление" нарушений, вызванных в полимерных пленках тяжелыми ионами) воздействием УФ-света (длина волны 290-320 нм);

- щелочное травление в растворах NaOH, KOH (с добавлением или без добавления спиртов и детергентов); на этом этапе собственно и возникают поры в полимерной матрице;
- последовательная отмывка пленки от щелочи раствором уксусной кислоты и дистиллированной водой;
- сушка пленки (удаление остатков воды).

Для увеличения прочностных характеристик высокопористых трековых мембран, их армировали (рис.2.7).



Рис 2.7. Набор разработанных армированных фильтрующих элементов на основе трековых мембран с диаметром пор от 0,02 до 5 мкм.

В качестве армирующих подложек были использованы нетканые материалы из полипропилена и полиэтилентерефталата с плотностью 20, 40 или 80 г/м² с нанесенной капельным способом клеевой массой. Соединение трековых мембран и армирующих подложек осуществляли методом термического ламинирования при температуре 90⁰С.

Модификация ТМ водорастворимыми комплексообразующими полимерами (ВКПМ)

Разработана методика модификации поверхности ТМ водорастворимыми комплексообразующими полимерами (ВКПМ) (такими как полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливиниловый спирт (ПВС), ПВП, гепарин) за счет образования полиэлектролитных комплексов, позволяющая значительно

снизить адсорбционные потери дифильных ионогенных веществ.

Была исследована возможность модификации поверхности ТМ из ПЭТФ за счет адсорбции вышеперечисленных полимеров. Установлено, что модифицирующий слой, полученный таким способом гидролитически неустойчив. Для прочного связывания водорастворимых полимеров с поверхностью был предложен метод модификации с использованием бифункционального связующего агента, способного к образованию химической связи как с поверхностью ТМ, так и с молекулами ВКПМ. В качестве такого бифункционального агента использовался ПЭИ – полиэлектролит, положительно заряженные аминогруппы которого способны к взаимодействию с отрицательно заряженными ионогенными группами указанных ВКПМ.

После того, как поверхность ТМ была модифицирована ПЭИ, на неё из водных растворов наносились выбранные ВКПМ.

Изучены электроповерхностные свойства модифицированных мембран в диапазоне рН от 2 до 9 и адсорбция дифильных ионогенных веществ на их поверхности.

2.4. Методы исследования

Рентгено-фотоэлектронная спектроскопия (РФС)

Спектры поверхностей снимались при использовании спектрофотометра Perkin Elmer Model 560, использующего источник 1253,6eV (MgK_{α}). Рентгеновская трубка работает при 15кВт и 400В. В системе используется электронный анализатор PHI Model 25-270 AR, средний угол «вылета» 37,7 градусов. Все образцы снимались при рабочем давлении системы $5 \cdot 10^{-8}$ мбар.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Использовали сканирующие электронные микроскопы фирмы Jeol JSM35 и JSM6700F. По полученным микрофотографиям определяли характер изменения структуры поверхности, наличие дефектов, размер входных отверстий пор и их число на единицу поверхности у образцов полимерных пленок, облученных тяжелыми ионами и трековых мембран, до и после процесса модификации.

Измерения контактного угла смачивания

Краевой угол определялся методом капли в условиях натекания. Данный метод оказался удобным для изучения влияния модификации на изменение степени гидрофильности поверхности полимерных пленок и трековых мембран. В качестве контрольной жидкости использовали дистиллированную воду и диiodометан. Измерения контактного угла смачивания производились при помощи прибора Krupps G1. Полимер помещался на металлическую подложку, определение проводилось при 25⁰С. Объем капли был всегда постоянным и составлял 10 мкл.

Метод измерения адсорбции белков на мембранах.

Исследования проводили на образцах микрофильтрационных мембран с диаметром пор 0,2 мкм.

Адсорбция белков была измерена в статических условиях. Для этого были взяты навески мембран по 50 мг, помещены в пробирки и промыты

дистиллированной водой двух-трех кратной декантацией. Вода тщательно удалялась, после чего добавлялось по 5 мл раствора белка. Концентрация белка измерялась периодически по оптической плотности раствора в области 280 нм. Раствор после определения количественно переносили из кюветы в пробирку, и адсорбция продолжалась. В качестве контрольного раствора в кювете сравнения использовалась вода, выдержанная над мембраной. Величину адсорбции рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C) \times V}{m}, \text{ где}$$

C_0 и C – начальная и текущая концентрация раствора белка,

V – объем раствора,

m – навеска мембраны.

Метод измерения адсорбции красителя на мембранах

Адсорбционную активность образцов трековых мембран определяли с помощью модельного вещества – красителя.

Для определения адсорбции через мембрану, помещенную в шприц-насадку (диаметром 2.5см) пропускали 5 мл водного раствора модельного вещества. Раствор, прошедший через мембрану, вновь пропускали через нее вплоть до установления постоянной концентрации в фильтрате (4-5 раз).

Концентрацию модельных веществ измеряли спектрофотометрически по оптической плотности растворов красителя при длине волны света 550 нм на приборе SPECORD UV VIS . В качестве раствора сравнения использовалась дистиллированная вода.

Адсорбционные потери оценивались по формулам:

$$A, \% = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100, \text{ где}$$

C_0 – концентрация чистого красителя, определяется по формуле $C_0 = \frac{h_0 - a}{b}$,

h_0 – высота пика чистого растворителя;

a и b – коэффициенты градуировки;

C_p – равновесная концентрация, определяется по формуле $C_p = \frac{h_p - a}{b}$,

h_p – высота пика при достижении равновесия;

Величину адсорбции рассчитывали по разности концентраций в исходном растворе и фильтрате (до и после пропускания).

$$A = 4 \times (c_0 - c_p) \times V / \pi \times (D_{\text{эфф}})^2, \text{ мкг/см}^2$$

c_0, c_p – концентрации раствора красителя, соответственно до и после адсорбции, мкг/мл;

V – объем раствора красителя, пропущенного через шприц-насадку, мл

$D_{\text{эфф}}$ – эффективный диаметр мембраны, равный 2,2 см.

Исследование электроповерхностных свойств мембран

В работе определяли ζ – потенциал, а также знак и величину поверхностного заряда. Мембрана помещалась в специальную модернизированную фильтрационную ячейку статического типа фирмы Millipore, со встроенными хлор-серебряными электродами (рис. 2.6), после чего, при заданном давлении определяется потенциал течения, возникающий вследствие увлечения потоком жидкости диффузионной части двойного электрического слоя. По значению потенциала течения рассчитывается электрокинетический потенциал по формуле Смолуховского-Гельмгольца [90; 92]

$$\zeta = \frac{k \times \eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \frac{E}{\rho}, \text{ где}$$

k – электропроводность, $\text{Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$,

η – вязкость жидкости, Па \times с,

ε – относительная диэлектрическая проницаемость,

$\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная

E – потенциал течения, В, ($E = \varphi_2 - \varphi_1$, где φ_1 и φ_2 – значение потенциалов над и под мембраной соответственно),

p – перепад давления на мембране, Па.

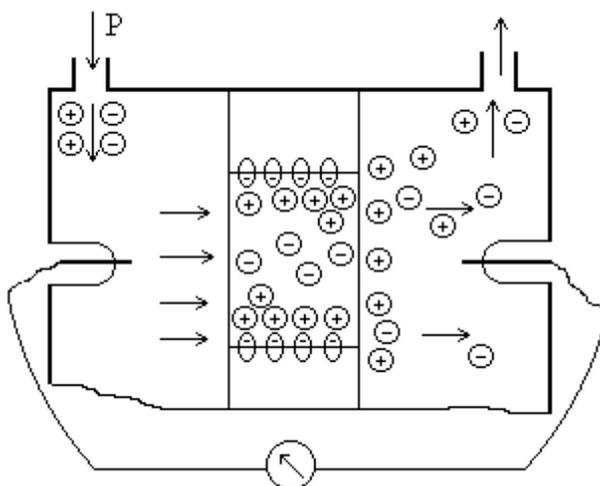


Рис. 2.8. Схема измерения потенциала течения.

По величине ζ - потенциала рассчитывается величина поверхностного заряда.

$$\sigma = zF \times \sqrt{\frac{2 \times C \times \varepsilon \times \varepsilon_0}{RT}} \times \zeta, \text{ где}$$

z – зарядовое число противоиона,

$F = 9,6 \times 10^7$, Кл/кмоль – число Фарадея,

C – концентрация ионов, моль/л,

$R = 8,31 \times 10^3$, Дж/кмоль, – универсальная газовая постоянная,

T – значение температуры, К.

Измерение прочностных свойств мембран.

Испытание мембран проводилось на универсальной испытательной машине Instron -1185 (Англия). Испытания проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 14236 "Плѐнки полимерные. Метод испытания на растяжение". В качестве захватов использовались пневматические захваты с гуммированными губками. Испытуемый образец представлял собой полоску шириной 15 мм и длиной образца 150 мм. Количество испытываемых образцов в партии - 10 шт. База образца (расстояние между кромками нижнего и верхнего захвата) составляет $100 \pm 0,1$ мм. Скорость раздвижения захватов (скорость растяжения пленки) составляла 10 мм/мин., т.е. относительная скорость деформации составляла 10^{-1}

мин⁻¹. Образцы испытывались в условиях одноосного растяжения вплоть до разрыва, при этом фиксировалась кривая растяжения на диаграмме самописца.

Измерение производительности¹

Измерение производительности (л/мин) – объем воды в л., прошедшей через мембрану в единицу времени с., а также удельной производительности (л/мин м²) – объем воды в л., прошедшей через мембрану в единицу времени с через единицу поверхности м² модифицированных мембран производили при помощи системы, состоящей из одноступенчатой ячейки с тангенциальным потоком жидкости собственной конструкции и перистальтического насоса фирмы Gilson Minipuls 1, Франция.

Модифицированная мембрана помещалась в фильтрационную ячейку, вся система термостатировалась до 25⁰С в течении 2-3 часов. Затем снималась зависимость изменения скорости течения жидкости через мембрану от давления. Изучали зависимости для различных температурных режимов: 30, 35, 40, 45⁰С.

В качестве фильтрата использовалась дистиллированная вода, которая так же термостатировалась до используемых температур. В работе использовался термостат фирмы BioBlock, Германия.

Определение селективных² свойств трековых микрофильтров.

Методика определения селективности трековых микрофильтров основана на сравнении концентрации латекса в исходной суспензии и фильтрате. В качестве модельной системы использовались водные растворы монодисперсных латексов из полиметилметакрилата (полностью охарактеризованные суспензии латексов были любезно предоставлены Институтом биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова

¹ Производительность удельная – количество фильтрата (пермеата), проходящее в единицу времени через единицу рабочей площади мембраны.

² Селективность мембран – способность мембран избирательно пропускать через себя определенные компоненты пробы.

РАН). Средние размеры частиц латексов составляли $0,200 \pm 0,005$, $0,300 \pm 0,005$, $0,40 \pm 0,01$ мкм.

Селективность мембран оценивали, фильтруя через них водные суспензии латексных частиц с концентрацией 10^8 см^{-3} и 10^5 см^{-3} .

При расчете селективности использовались:

C_ϕ – концентрация латексов в фильтрате (пермеате),

C_o – концентрация латекса в исходном растворе.

Исследования селективных свойств мембран проводились на фильтрационной ячейке «Nuclepore», диаметр мембранных дисков 25 мм. Измерения концентрации латексных частиц проводились с помощью метода мембранных фильтров. Суть этого метода состоит в прямом электронномикроскопическом подсчете частиц, проникших через поры испытуемой мембраны, на поверхности контрольной трековой мембраны с диаметром пор, много меньшим диаметра этих частиц. Количество последних подсчитывалось на 10÷20 полях (каждое площадью 280 мкм^2). Концентрация латексных частиц, прошедших через поры испытуемой мембраны, рассчитывалась по формуле:

$$C_\phi = N \times \frac{S_{об}}{S_{поля} \times V}, \text{ где}$$

N – количество латексных частиц, обнаруженных на поверхности контрольной мембраны,

$S_{об}$ – площадь образца контрольной мембраны,

$S_{поля}$ – площадь поля,

V – объем пермеата, прошедший через поверхность контрольной мембраны.

Изучение реальных образцов

Для изучения размерных форм существования металлов, связанных с различными по размеру и природе компонентами природных вод, использовали установку, содержащую ряд связанных между собой дисков, в которых находятся мембраны типа трековых фильтров 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 в целом включает резервуары для отбора проб и промывной жидкости, многоканальный перистальтический насос фирмы Gilson Minipuls 3, Франция. Внешний вид установки представлен на рис. 1.1.

Подготовка гидрофобных мембран к фильтрации

Гидрофобные мембраны предварительно готовили по следующей методике. Мембрану помещали на установку для вакуумной фильтрации, стеклянная воронка заполнялась 40% водно-спиртовым раствором. Затем к системе подавался вакуум. После фильтрации раствора мембрана промывалась водой и помещалась в многоступенчатую фильтрационную установку.

Оптимизация процесса фильтрации

Скорость фильтрации при различных наборах мембран определяется не только скоростью пропускания раствора через аппарат, но и во многом скоростью рециркуляции раствора в ячейках мембранной установки. Скорость рециркуляции раствора в ячейках определяется скоростью вращения головки насоса, а скорость пропускания раствора через аппарат также зависит от положения вентиля на выходе из аппарата и размерами пор в мембранах, находящихся в аппарате. Максимальные значения производительности системы по воде соответствуют максимальной производительности верхних мембран (с минимальным размером пор) в системе, а скорость вращения практически пропорциональна давлению, создаваемому при фильтрации. Для набора мембран (8; 1; 0,4; 0,1; 0,06 мкм) при постоянной скорости вращения головки насоса (постоянной скорости рециркуляции раствора на каждой ступени установки) выбраны оптимальные условия фильтрации. Оптимальными условиями являются, скорости рециркуляции и фильтрации в начале верхнего плато кривых.

Мембраны " Медипор " 0,05 мкм, 0,1 мкм, 0,4 мкм, 1 мкм, 8 мкм.
V ротации = 5 об/ мин

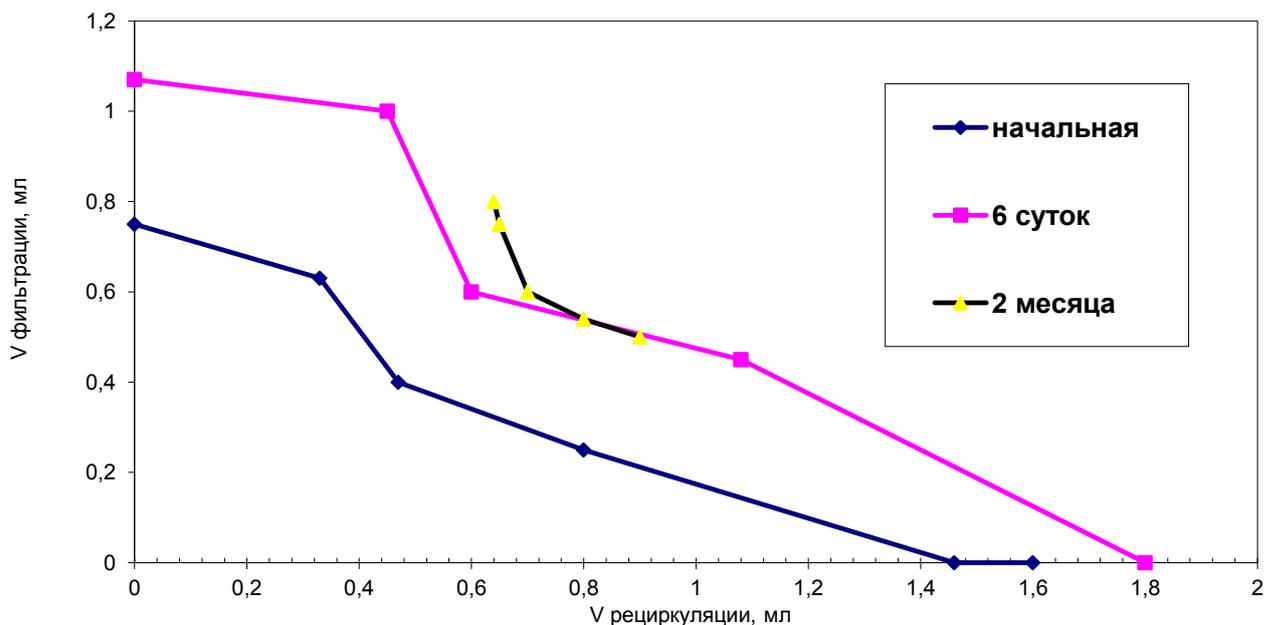


Рис. 2.9. Оптимизация работы мембранной установки

Важным является также стабильность работы аппарата во времени с одним и тем же набором мембран и условиями работы. Из рис.2.9. видно, что мембраны и система работают стабильно в течении 2 месяцев.

Мембранное фракционирование проб

Систему фракционирования промывали 0.01 М HCl до тех пор, пока содержание элементов не стало равным их содержанию в 0.01 М HCl ос. ч. и затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Оставшуюся воду удаляли из установки с помощью перистальтического насоса. Анализируемый образец вводили из резервуара на первой фильтрационной ступени (нижний фильтр), где часть раствора движется вдоль поверхности мембраны (тангенциальный поток) и возвращается в резервуар, а часть проходит через мембрану (фильтрационный поток). Фильтрат проникает в камеру следующего, находящегося выше диска, и также частично рециркулируется; процесс повторяется на каждой ступени, снабженной мембранами с меньшими размерами пор. Специальные регулирующие краны используются для управления скоростями потоков, с целью уменьшения образования намывной мембраны на поверхности фильтра и устранения явления концентрационной

поляризации.

Анализируемая проба прокачивалась с фильтрационной скоростью 0.6 - 0.8 мл/мин и циркуляционной скоростью 0.7-1 мл/мин (скорость ротации насоса 5 об/мин). При такой скорости пропускания после пропускания всего объема пробы, ее пропускали в замкнутом цикле еще 40 мин, при таком режиме через установку проходит 5-ти кратный объем пробы и таким образом реализуются равновесные условия. После разделения выделенные фракции накапливались в соответствующих камерах, из которых, с помощью шприцов проводился отбор проб для последующего анализа полученных фракций при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.

Анализ фракций

Анализ фракций полученных при фильтрации проводился при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой в Институте проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, лаборатория ядерно-физических и масс-спектральных методов анализа.

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для определения содержания Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba в полученных растворах использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой ICAP-61 (Thermo Jarrell Ash, США). Определение проводили при стандартных параметрах работы спектрометра: выходная мощность генератора 1200 Вт; отраженная мощность < 5 Вт; уголкового распылителя; расход плазмообразующего потока аргона 18 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.6 л/мин; расход потока аргона в распылителе 0.6 л/мин; расход анализируемого образца 1.5 мл/мин; высота зоны наблюдения плазмы 14 мм.

Время интегрирования при измерениях составляло 5 сек. Определение содержания элементов в водных растворах проводили количественным

методом с использованием эталонных растворов содержащих 0.5 и 10 мг/л исследуемых элементов. Содержание элементов в пробах рассчитывали с использованием программного обеспечения спектрометра ThermoSPEC (версия 4.1). Предел обнаружения (ПО) рассчитывали как:

$$\text{ПО} = C_i + 3 \times s$$

где: C_i - среднее значение содержания элемента i при измерениях деионизованной воды, s – стандартное отклонение для элемента i при измерениях деионизованной воды.

Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.2 при измерении содержания этих элементов до $5 \times \text{ПО}$ и не превышало 0.1 при измерении содержания $>5 \times \text{ПО}$.

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Определение проводили при следующих параметрах работы масс-спектрометра: выходная мощность генератора 1250 Вт; концентрический распылитель PolyCon; кварцевая коническая распылительная камера, охлаждаемая до 3°C ; расход плазмообразующего потока аргона 13 л/мин; расход вспомогательного потока аргона 0.90 л/мин; расход потока аргона в распылителе 0.98 л/мин; расход анализируемого образца 0.8 мл/мин; разрешение $0.4 \div 0.8 \text{ M}$. Определение элементов в образцах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов, содержащих от 1 до 500 мкг/л определяемых элементов.

Для увеличения точности определения элементов использовали внутренний стандарт – барий и стронций. Содержание этих элементов в пробах предварительно было определено атомно-эмиссионным методом.

Обработку масс-спектров и расчеты содержания элементов в пробах проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра. Содержание Li, B, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, Ge, Se, Br, Sr, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Ba, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Hf, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg, Tl и Pb в образце рассчитывали как среднее значение, измеренное по их изотопам. Предел

обнаружения (ПО) рассчитывали как:

$$ПО = C_i + 3 \times s$$

где: C_i – среднее значение содержания изотопа i при измерениях деионизованной воды, s – стандартное отклонение для изотопа i при измерениях деионизованной воды. Для элементов с несколькими изотопами, в дальнейших расчетах использовали величину ПО для наиболее распространенного изотопа. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.3 при измерении содержания этих элементов до $5 \times ПО$ и не превышало 0.15 при измерении содержания $>5 \times ПО$.

Пределы обнаружения (ПО) в исходных растворах для сорбции (мкг/л) приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1.

Элемент	ПО, мкг/л	Элемент	ПО, мкг/л	Элемент	ПО, мкг/л
<i>Li</i>	0.03	<i>As</i>	0.76	<i>Eu</i>	0.004
<i>Be</i>	0.03	<i>Se</i>	3	<i>Gd</i>	0.01
<i>B</i>	6	<i>Rb</i>	0.04	<i>Tb</i>	0.02
<i>Na</i>	171	<i>Sr</i>	0.66	<i>Dy</i>	0.01
<i>Mg</i>	28	<i>Y</i>	0.02	<i>Ho</i>	0.001
<i>Al</i>	31	<i>Zr</i>	0.04	<i>Er</i>	0.003
<i>Si</i>	49	<i>Nb</i>	0.02	<i>Tm</i>	0.001
<i>P</i>	100	<i>Mo</i>	0.11	<i>Yb</i>	0.003
<i>S</i>	359	<i>Rh</i>	0.04	<i>Lu</i>	0.001
<i>K</i>	111	<i>Pd</i>	0.08	<i>Hf</i>	0.09
<i>Ca</i>	62	<i>Ag</i>	0.03	<i>Ta</i>	0.05
<i>Sc</i>	0.76	<i>Cd</i>	0.07	<i>W</i>	0.10
<i>Ti</i>	13	<i>Sn</i>	0.13	<i>Re</i>	0.02
<i>V</i>	0.77	<i>Sb</i>	0.08	<i>Ir</i>	0.02
<i>Cr</i>	6	<i>Te</i>	0.07	<i>Pt</i>	0.02
<i>Mn</i>	3	<i>Cs</i>	0.01	<i>Au</i>	0.04
<i>Fe</i>	39	<i>Ba</i>	0.33	<i>Hg</i>	0.16
<i>Co</i>	0.42	<i>La</i>	0.02	<i>Tl</i>	0.002
<i>Ni</i>	2	<i>Ce</i>	0.01	<i>Pb</i>	0.16
<i>Cu</i>	2	<i>Pr</i>	0.003	<i>Bi</i>	0.01
<i>Zn</i>	4	<i>Nd</i>	0.02	<i>Th</i>	0.01
<i>Ga</i>	0.39	<i>Sm</i>	0.01	<i>U</i>	0.01

Реактивы:

- Многоэлементные стандарты ICP-MS-68A and ICP-AM-6-A produced by High-Purity Standards (Charleston, SC 29423, USA).
- Одноэлементные стандартные растворы B, Mg, Al, P, S, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba with concentration of 1000 ppm produced by High-Purity Standards (Charleston, SC 29423, USA).

ГЛАВА 3. Свойства и модификация трековых мембран.

(Результаты и их обсуждение)

3.1. Исследование адсорбционных и электроповерхностных свойств микрофильтрационных мембран

Для аналитического определения микроколичеств веществ в водных растворах широко используются методы микро- и ультрафильтрационной очистки и концентрирования. При подборе мембран для этих целей следует учитывать их адсорбционные свойства, так как они, во-первых, могут значительно влиять на точность анализа и снижать выход целевых компонентов, находящихся в растворе в микроколичествах; во-вторых, при проведении процессов ультра- и микрофильтрации наблюдается процесс медленного, и часто необратимого, изменения свойств мембран, носящий название мембранной забивки. В настоящее время нет четкой концепции этого явления. Принято считать, что забивка вызвана в значительной мере такими факторами как адсорбционное и электростатическое взаимодействие компонентов растворов и суспензий с материалом мембран, усиливаемое, к тому же, высокими концентрациями в примембранных слоях, а также уплотнению гелевых слоев под действием давления.

Забивка мембран приводит не только к падению производительности, но и к резкому изменению селективных свойств, что делает их непригодными к разделению компонентов смесей.

3.1.1. Сравнительный анализ адсорбционных потерь модельных органических веществ на микрофильтрационных мембранах

Для сравнительного анализа адсорбционных потерь на различных мембранах были выбраны модельные системы на основе органических веществ, которые характеризуют универсальность мембран при решении разнообразных задач – от анализа вод до биохимического анализа.

Ранее в работах Института кристаллографии РАН и Химического факультета МГУ [73] было установлено, что адсорбция органических веществ на материалах мембран, изготовленных из различной сырья и по различным технологиям, может служить моделью поведения данных типов мембран в процессах реального мембранного разделения различных по природе веществ. Ниже приводятся экспериментальные данные, подтверждающие вышесказанное.

Проведен сравнительный анализ адсорбционных свойств микрофильтрационных мембран с эффективным диаметром пор 0,2 мкм, изготовленных на различной сырьевой и технологической базах. В качестве эталонных мембран взяты трековые мембраны, которые имеют определенную структуру и характерный набор свойств.

Таблица 3.2.

Структурные, электроповерхностные и адсорбционные свойства микрофильтрационных мембран

Название	D пор, мкм	$\Delta E/\Delta p$	Знак поверхностного заряда	Q, мл/с×см ² производительность по воде	Адсорбционные потери, А%	
					Родамин	Арсенazo III
ТМ-ПЭТФ (ЛЯР ОИЯИ)	0,2	17,8	-	0,2	49,5	10
ПП (Владисарт)	0,2	5,46	-	0,016	100	90
ПТФЭ (Владисарт)	0,2	8,63	-	0,017	100	94
АЦ (Владисарт)	0,2	4,4	-	0,49	28	9,5
НЦ (Владисарт)	0,2	14,5	-	0,55	100	43,3
ПА (Технофильтр)	0,2	-2,1	+	0,33	96	100
МК (Трумем)	0,2	-1,5	+	0,14	48,1	55

В работе исследовались следующие мембраны: трековая мембрана из полиэтилентерефталата (ТМ-ПЭТФ) производства ЛЯР ОИЯИ;

политетрафторэтилена (ПТФЭ), ацетата целлюлозы (АЦ), нитрата целлюлозы (НЦ) и полипропилена (ПП) производства фирмы "Владисарт"; полиамида (ПА) – фирмы "Технофильтр"; металлокерамические мембраны (МК) – фирмы "Трумем".

В качестве модельных веществ нами были выбраны гемоглобин, лизоцим, родамин С, арсенazo III и кислотный оранжевый. Адсорбция исследовалась в динамическом и статическом режиме [137].

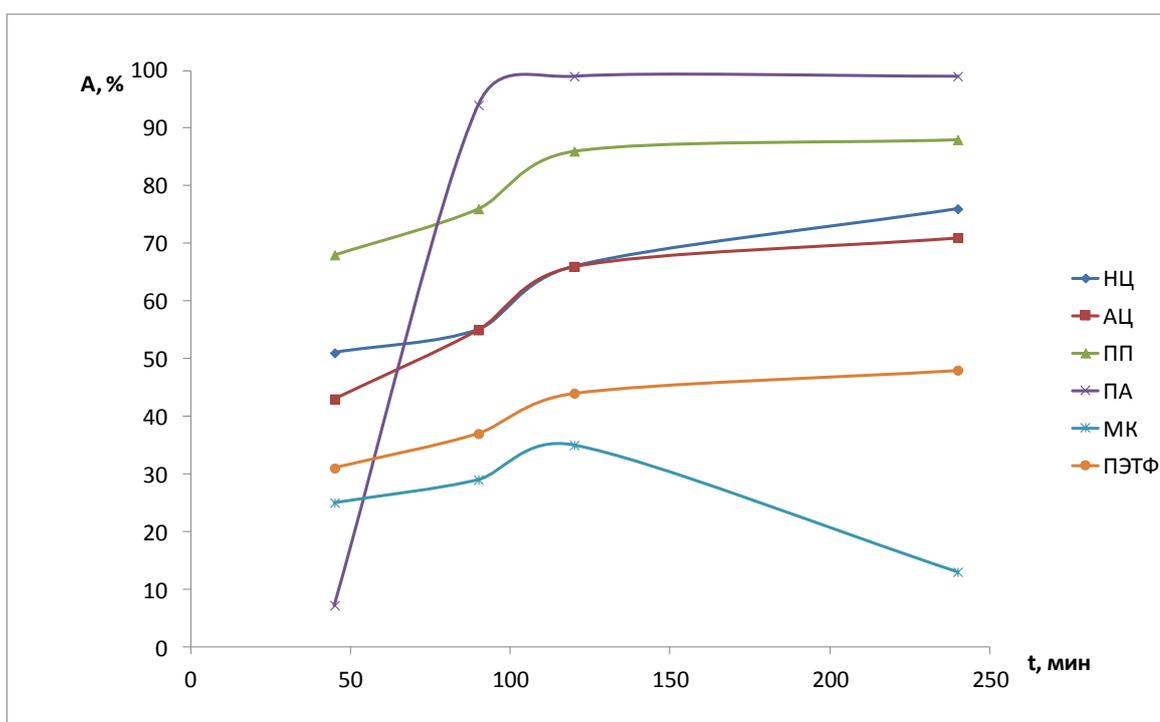


Рис. 3.10. Зависимость адсорбционных потерь (A,%) модельного вещества, кислотного оранжевого, на материале мембран различных производителей от времени (t, мин).

На рис. 3.10. представлены кинетические кривые адсорбционных потерь на материале мембран различных производителей модельного вещества – кислотного оранжевого. Можно сделать вывод, что мембраны из ПЭТФ наименее склонна к адсорбции данного вещества. С другой стороны мембраны из НЦ, АЦ, ПП, ПА адсорбируют от 70 до 100 % красителя. Минимальная сорбция наблюдается для металлокерамических мембран.

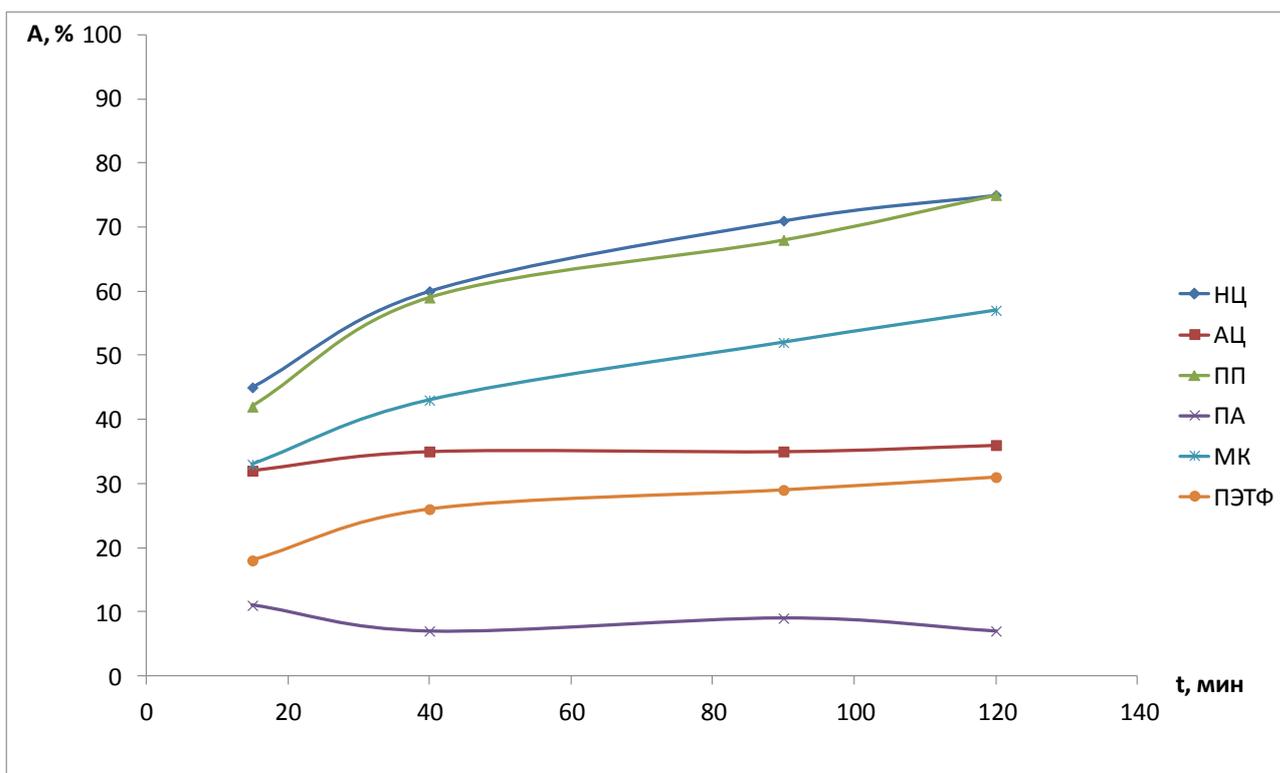


Рис. 3.11. Зависимость адсорбционных потерь ($A, \%$) модельного вещества, лизоцима, на материале мембран различных производителей от времени (t , мин).

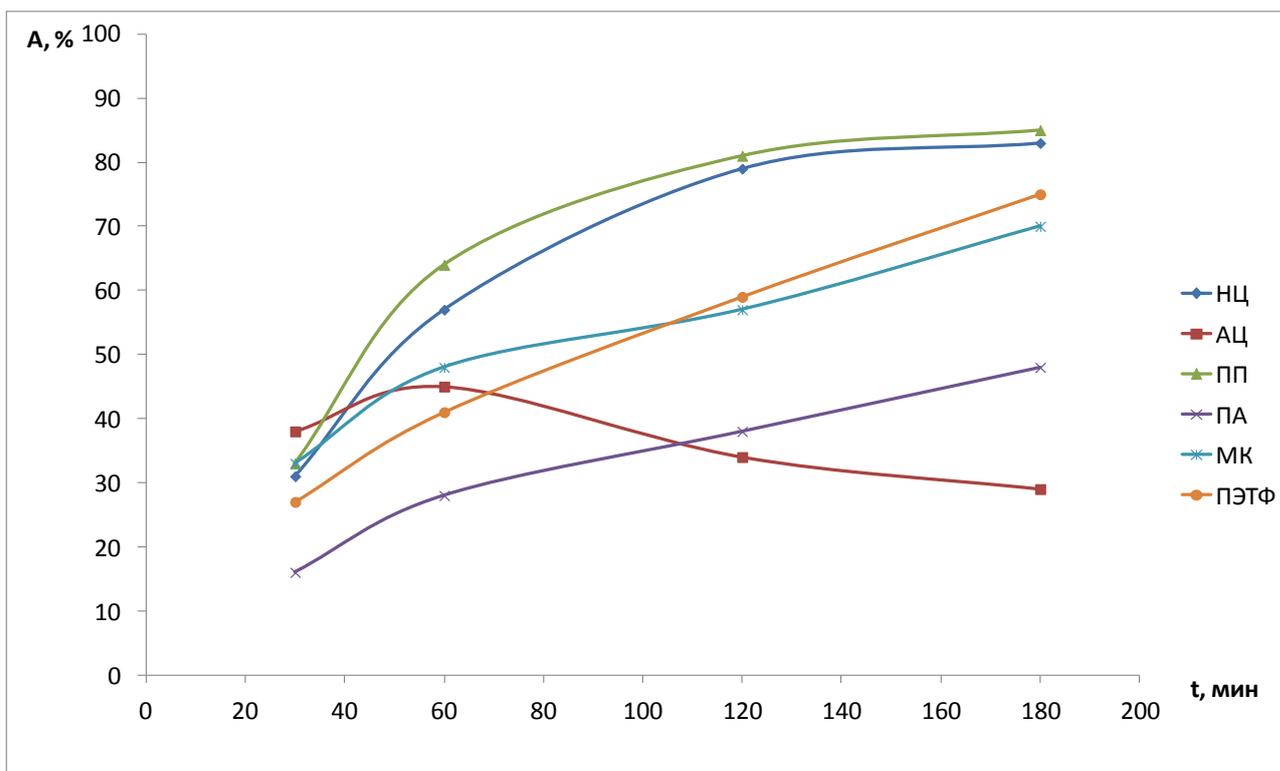
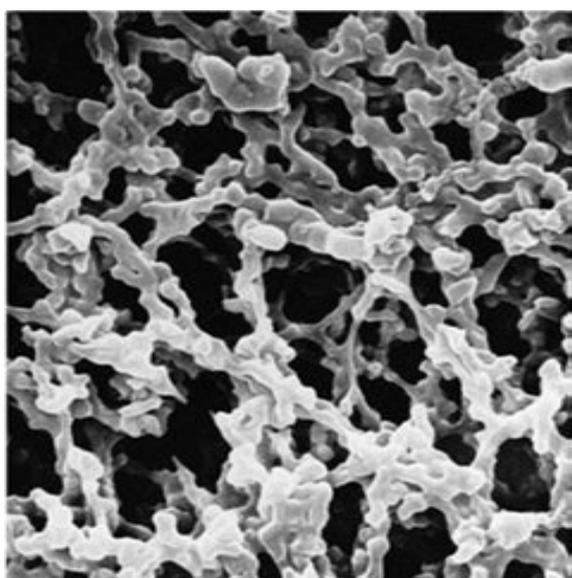


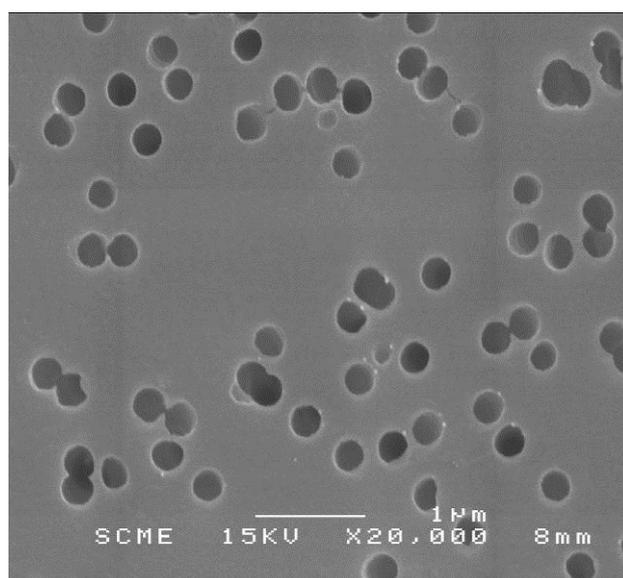
Рис. 3.12. Зависимость адсорбционных потерь ($A, \%$) модельного вещества, гемоглобина, на материале мембран различных производителей от времени (t , мин).

На рис. 3.11. и 3.12. приведены зависимости адсорбционных потерь модельных органических веществ, лизоцима и гемоглобина, на материале мембран различных производителей от времени.

Из полученных результатов видно, что все типы исследованных нами мембран достаточно хорошо адсорбируют модельные вещества. Этот факт необходимо учитывать при выборе мембран для проведения процессов выделения и очистки микроколичеств веществ в химическом и биохимическом анализе. Анализ результатов показывает, что наименьшей адсорбционной способностью обладают мембраны, полученные из гидрофильных полимеров. С другой стороны, высокая адсорбционная способность НЦ мембран может быть обусловлена, по нашему мнению, высокой полярностью функциональных групп. Особый интерес представляют ТМ, хотя они имеют достаточно ощутимые адсорбционные потери, но ТМ обладают рядом неоспоримых достоинств – малой удельной поверхностью, по сравнению с остальными типами мембран. Это можно проиллюстрировать, к примеру, сравнением микрофотографий НЦ и ТМ мембран рисунок 3.13.



НЦ



ТМ

Рис. 3.13. Микрофотографии НЦ и ТМ мембран соответственно.

Поскольку удельная поверхность ТМ мала, то можно предположить, что после модификации поверхности, возможно, получить не адсорбирующие

мембраны, т.е. минимизировать влияние гидрофобных и кулоновских взаимодействий, характерных для ТМ.

3.2. Получение модифицированных трековых мембран

Как было сказано выше, ТМ являются, по нашему мнению, наиболее предпочтительными объектами в ряду прочих мембранных материалов для аналитической химии. Во-первых, можно получать ТМ в широком диапазоне размеров пор; во-вторых, ТМ обладают достаточно однородными размерами пор; в-третьих, удельная поверхность ТМ достаточно мала по сравнению с другими типами мембран.

3.2.1. Основные требования, предъявляемые к модифицированным мембранам и выбор метода модификации трековых мембран.

Модификация поверхности мембран, и в частности трековых, может быть осуществлена различными методами: за счет адсорбционных взаимодействий с различными органическими веществами, за счет образования ковалентной связи в ходе химической реакции с функциональными группами, за счет радиационной или плазмоинициированной прививки органических соединений.

При этом следует учитывать, что модифицированные мембраны должны отвечать следующим необходимым требованиям:

а) модификация не должна приводить к существенному изменению эксплуатационных свойств ТМ (селективность, производительность);

б) химические соединения, полученные в результате нанесения модификатора, не должны быть токсичными;

в) смывание модификатора с поверхности мембраны должно быть минимально или отсутствовать, чтобы не загрязнять фильтрат при анализе и чтобы не терялись мембранные свойства;

г) сохранять возможность тепловой или химической стерилизации синтезируемых мембран.

Адсорбция является наиболее простым способом получения модифицированных мембран. Однако, в определенных условиях адсорбированный модификатор может десорбироваться, загрязняя тем самым очищаемый продукт и постепенно снижая эффективность носителя при многократном его использовании. Напротив, химическое модифицирование обеспечивает прочную связь модификатора с носителем и благодаря этому – большую стабильность в работе, а также отсутствие загрязнений в разделяемом продукте. Вместе с тем следует учитывать, что метод химической модификации часто более сложен в его техническом воплощении. Для ТМ пригоден метод химической модификации с использованием водорастворимых карбодиимидов, которые являются специфическим реагентами для карбоксильных групп и являются "посредниками" для дальнейшей модификации выбранными полимерами. Однако в этом методе должны использоваться достаточно дорогостоящие реагенты, метод очень чувствителен к условиям проведения реакции (рН, ионной силе, концентрации карбодиимида). Методы радиационной и плазмоиницированной прививки позволяют создавать тонкие селективные слои полимерного модификатора с необходимыми функциональными свойствами на поверхности трековой мембраны. Однако, как показывает практика, получаемые этими методами модифицированные мембраны нестабильны по своим параметрам по всей обрабатываемой поверхности и требуют специальных устройств для модификации, эти методы приводят к существенному изменению эксплуатационных свойств, особенно при больших прививках.

Исходя из технологической схемы синтеза ТМ, наиболее приемлемые методы модификации поверхности – модификация за счет адсорбционных взаимодействий.

В основе процесса лежит обработка мембран растворами различных веществ, главным образом растворами полимеров, которые, адсорбируясь, закрывают активные центры и гидрофобные участки на поверхности ТМ из ПЭТФ.

В качестве основных технологических требований, предъявляемых к растворителям и модифицирующим полимерам, можно отнести следующие: растворитель должен быть экологически и пожаробезопасным, не приводить к изменению структуры прочностных параметров мембран. Наиболее приемлемым растворителем, удовлетворяющим этим требованиям, является вода. Исходя из этого, модифицированные агенты должны быть водорастворимыми, кроме того они должны быть нетоксичными. С этой точки зрения особого внимания заслуживают водорастворимые полимеры, серийно выпускаемые медицинской и химической промышленностью.

Поливинилпирролидон (ПВП) – водорастворимый полимер класса поли-N-виниламидов, 6%. Раствор низкомолекулярного ПВП выпускается российской медицинской промышленностью как препарат "Гемодез", применяемый для дезинтоксикации организма при патологических процессах, сопровождающихся интоксикацией. Известно, что 4% раствор ПВП используется при модификации макропористых кремнеземных адсорбентов для процессов хроматографии биополимеров.

Гепарин – природный антикоагулянт крови, кислый полисахарид с молекулярной массой 12 – 20 кД, широко использующийся в медицине как ингибитор одного из факторов свертываемости крови. При гепаринизации поверхностей ряда полимеров удалось создать терморезистентные материалы.

Полиэтиленгликоли (ПЭГ) – полиспирты различной молекулярной массы, широко использующиеся в фармацевтической промышленности в качестве пролонгатора действия лекарственных препаратов, в частности – противоопухолевых. Большую ценность для использования ПЭГ в фармацевтике обеспечивают его следующие качества: хорошая растворимость в воде, большая подвижность в растворе, нетоксичность, отсутствие иммуногенности, легкое удаление из организма. В биотехнологии ПЭГ применяется в качестве модифицирующего реагента для уменьшения адсорбционных потерь целевых компонентов на пористых стеклах.

Как показали проведенные нами исследования, непосредственное

нанесение полимеров из растворов приводит к получению мембран с измененными адсорбционными свойствами, однако в процессе фильтрации адсорбированный полимер десорбируется, и мембрана по своим адсорбционным свойствам возвращается к исходной.

3.2.2. Модификация трековых мембран водорастворимыми полимерами

В связи с тем, что модифицирующий полимерный слой легко смывается с поверхности исходной трековой мембраны, для связывания его с поверхностью ТМ нами был предложен следующий метод модификации [121]. Перед нанесением модифицирующего реагента на мембрану наносится слой полимера "посредника", функциональные группы которого способны к взаимодействию как с ионогенными группами поверхности мембраны, так и с функциональными группами модифицирующего агента. В качестве такого полимера может быть использован полиэтиленимин. Из литературных данных по гепаринизации полимерных поверхностей известно, что полиэтиленимин, как поликатион, может выступать в качестве такого связующего агента между гепарином (полианионом) и модифицируемой поверхностью. В результате такой модификации образуются полиэлектролитные комплексы, прочно связанные с поверхностью.

Мы предполагаем, что между карбоксильными и гидроксильными группами трековой мембраны и амидными группами полиэтиленимина образуется прочная связь по донорно-акцепторному механизму.

Полиэтиленимин (ПЭИ) – простейший гетероцепной полимер и слабое полиоснование, способное присоединять протон в водных растворах. ПЭИ является водорастворимым полимером, который используется в различных областях промышленности, в том числе для приготовления высокоэффективных ионообменных смол, пленок, мембран, а также для обработки тканей бумаги и пластиков с целью модификации их свойств.

ПЭИ находит широкое применение в технике, главным образом в качестве вспомогательного вещества, улучшающего свойства различных

материалов. Очень важная область применения ПЭИ связана с использованием в качестве адгезива для приготовления слоистых материалов. Также ПЭИ находит применение в производстве ионообменных смол и мембран.

Однако, растущий интерес к ПЭИ связан не только с развитием областей его технического применения. Самостоятельный интерес к этой области химии обусловлен особенностями реакционной способности полифункциональных полимеров.

Для модификации исходных ТМ нами были использованы растворы линейного ПЭИ в воде различной концентрации (0.01%– 1% масс).

Данные электрокинетических исследований, проведенных при пропускании через модифицированные образцы 10 мМ раствора КС1, представлены на рис.3.14.

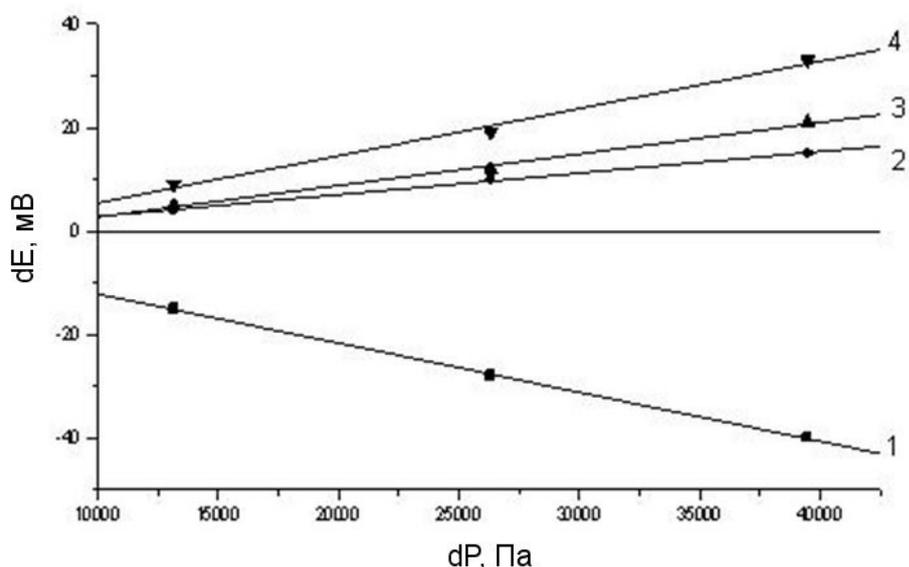


Рис. 3.14. Зависимость потенциала течения от перепада давления на ТМ (1- исходная ТМ; 2 – ТМ, модифицированная 1% раствором ПЭИ. в воде; 3 – ТМ, модифицированная 0,1% раствором ПЭИ в воде; 4 – ТМ, модифицированная 0.01% раствором ПЭИ в воде).

Из рис.3.14. видно, что у всех модифицированных ТМ заряд поверхности изменился на положительный. Однако, величина $\Delta E/\Delta P$, которая

прямо пропорциональна поверхностному заряду (σ), у модифицированных образцов различна. Самая большая величина у образцов, обработанных 0.01% ПЭИ, а самая малая – у мембран, модифицированных 1% раствором ПЭИ. Последнее объясняется уменьшением диаметра пор, и следовательно, падением производительности и, как следствие, уменьшением потенциала течения (табл. 3.3.).

Таблица 3.3.

Гидродинамический диаметр пор и поверхностный заряд модифицированных ТМ

Модифицирующий агент	$d_{г.д.}$, мкм	$\sigma \times 10^3$, Кл/м ²
0.01% ПЭИ	0,21 ± 0,01	10,0 ± 1,1
0.10% ПЭИ	0,17 ± 0,01	7,1 ± 0,9
1.00% ПЭИ	0,12 ± 0,01	5,4 ± 0,5

Из полученных данных следует, что, очевидно, имеется зависимость $\Delta E/\Delta P$ и, следовательно, σ от исходной концентрации полимера в поливочном растворе. Данный факт подтверждают результаты исследования, представленные на рис. 3.15.

Из рис. 3.15. видно, что кривая имеет максимум в области концентрации ПЭИ от 10^{-3} % масс. до 10^{-1} % масс. Это означает, что самая оптимальная концентрация полимера в модифицирующем растворе должна лежать в этой области. Следует отметить тот факт, что применение ПЭИ в модифицирующем растворе от 10^{-4} % масс. до 10^{-3} % масс. позволяет получить мембрану с нулевым поверхностным зарядом. При концентрации ПЭИ в поливочном растворе меньше 10^{-4} % масс – поверхность ТМ заряжается отрицательно.

Это связано с тем, что в этих условиях адсорбционное взаимодействие между активными центрами ПЭИ и исходной матрицы является достаточным и он не смывается потоком жидкости, пропускаемой через трековую мембрану.

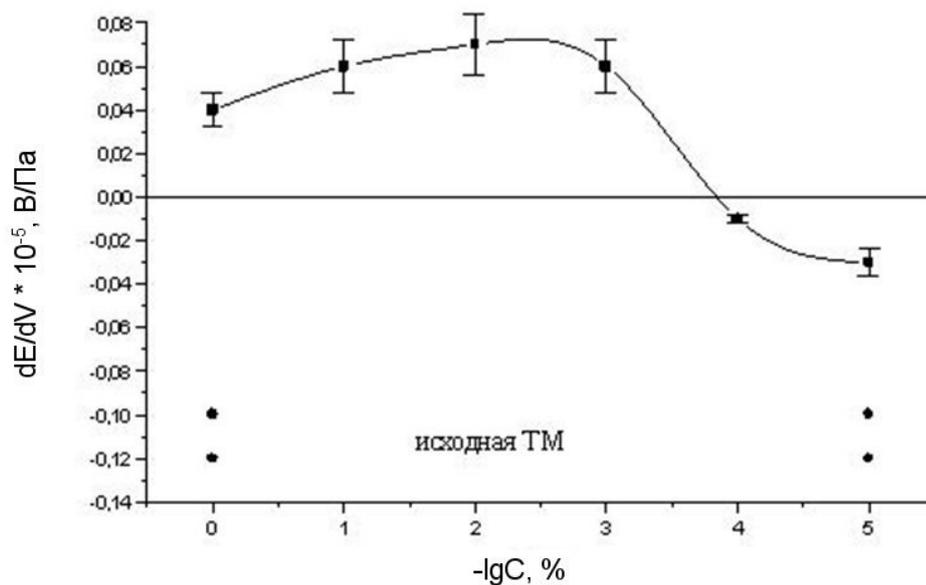


Рис. 3.15. Зависимость отношения потенциала течения к избыточному давлению на ТМ от отрицательного логарифма концентрации ПЭИ в модифицирующем растворе.

Следует отметить также, что полимерный слой у модифицированной полиэтиленимином ТМ устойчив, и мембраны не изменяют свои электрокинетические характеристики при фильтрации растворов с широким диапазоном значений рН (фильтрация проводилась при избыточном давлении 0.1 атм). Это продемонстрировано на примере модифицированной 0.01 % ПЭИ мембраны после обработки растворами: HCl с концентрацией 10мМ (рН≈2), K₂CO₃ с концентрацией 10 мМ (рН≈10) и 1 М раствором KCl (рН≈7).

Мы предполагаем, что между карбоксильными группами поверхности ТМ и амидными группами ПЭИ образуется прочная связь по донорно-акцепторному механизму.

После того, как поверхность трековой мембраны закрыта полиэтиленимином, на мембраны наносились из водных растворов выбранные нами полимеры (ПВП, ПЭГ, гепарин). Эти полимеры способны образовывать с полиэтиленимином устойчивые полиэлектролитные комплексы.

Установление связи между ионогенными группами поверхности

мембраны и функциональными группами модифицирующего реагента контролировалось с помощью электрокинетического метода. В эксперименте измерялось значение потенциала течения и его изменение в зависимости от объема пропущенного через мембрану раствора. Результаты исследований представлены на рис.3.16.

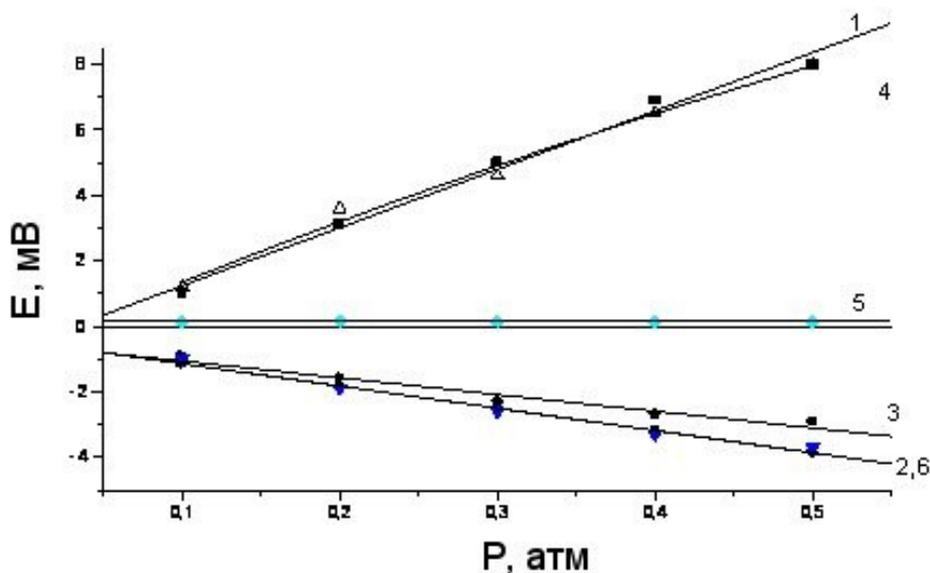


Рис. 3.16. Зависимость потенциала течения (E , мВ) от трансмембранного давления (P , атм) для следующих мембран: 1 – исходная; 2 – модифицированная 0,01% ПЭИ и 0,01% ПЭГ; 3 – 0,01% ПЭИ и 6% ПВП; 4 – 0,01% ПЭИ и гепарином (1:100); 5 – 0,01% ПЭИ и 0,01% ПЭГ; 6 – 0,01% ПЭИ.

Из рисунка 3.16 видно, что обработка мембран ПЭИ и гепарином практически не изменяет заряда мембран. Использование в качестве модифицирующего реагента водного раствора полиэтиленимина и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 200000 Д позволяет получить практически электронейтральную мембрану, однако в этом случае происходит уменьшение диаметра пор и, вследствие этого, падение производительности мембраны.

Особый интерес с практической точки зрения может представлять модификация с использованием растворов ПЭИ, ПЭИ и ПВП, ПЭИ и ПЭГ с молекулярной массой 400 Д, так как при данных вариантах модифицирования

происходит перезарядка мембран.

Адсорбционная активность модифицированных ТМ определялась с помощью экспресс-методики адсорбции модельного органического вещества родамина С.

Определение концентрации родамина С в фильтрате проводилось спектрофотометрически. Расчет величины адсорбции осуществлялся по формуле:

$$A = 4 \times (c_0 - c_p) \times V / \pi \times (D_{\text{эфф}})^2, \text{ мкг/см}^2$$

c_0, c_p – концентрации раствора родамина С, соответственно до и после адсорбции, мкг/мл;

V – объем раствора красителя, пропущенного через шприц-насадку, мл;

$D_{\text{эфф}}$ – эффективный диаметр мембраны, равный 2.2 см.

Данные по адсорбции родамина С на модифицированных ТМ представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4.

Адсорбция родамина С из водного раствора на модифицированных ТМ

Модифицирующий агент	$A \times 10^2, \text{ мкг/см}^2$
Исходная ТМ без предварительной обработки спиртом	$4,53 \pm 0,40$
0.01% ПЭИ	$2,18 \pm 0,28$
0.01% ПЭИ + 6% ПВП	$1,35 \pm 0,12$
0.01% ПЭИ + гепарин (1:10)	$2,64 \pm 0,50$
0.01% ПЭИ + гепарин (1:100)	$2,84 \pm 0,67$
0.01% ПЭИ + 0,01% ПЭГ ₄₀₀	$1,23 \pm 0,35$

Полученные результаты показывают, что все из предложенных вариантов модифицирования приводят к снижению адсорбции родамина С на поверхности мембраны. Обработка модифицированных ПЭИ мембран

гепарином позволила лишь незначительно уменьшить адсорбционную активность мембран по сравнению с исходными ТМ. Обработка образцов ТМ модифицированных ПЭИ, 6% ПВП и 0.01% ПЭГ привела к снижению адсорбции родамина С примерно в 3-3,5 раза.

Из анализа представленных выше электрокинетических и адсорбционных данных, полученных на исходных и модифицированных трековых мембранах, видно, что существенную роль в адсорбции модельных органических веществ на мембранах играют кулоновские взаимодействия между поверхностью мембраны и органическим веществом.

3.3. Плазменная модификация трековых мембран

3.3.1. Модификация с использованием N-изопропилакриламида

При использовании ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) важной является предварительная гидрофилизация мембран, в том числе фильтров с малыми порами (<0.1 мкм). При использовании исходных мембран подготовка или вернее приведение фильтров в рабочее состояние [11] занимает довольно большое количество времени – от нескольких часов до нескольких суток. Сам 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 фильтрации. Всё это в совокупности увеличивает время анализа.

В связи с выше изложенным актуальной является задача получения модифицированных более производительных ТМ. Для этого был предложен иной вариант химической модификации ТМ – нанесение слоя полимера, объем которого чувствителен к изменению температуры или рН раствора.

N-изопропилакриламид (N-ИПААм), который можно назвать "смарт" полимером, является во первых гидрофильными, что способно увеличить производительность ТМ. Во вторых, он реагирует на изменение температуры, изменяя конформацию молекул, что позволит, изменяя условия фильтрации, добиться большей производительности и селективности. В этом случае модифицированные ТМ можно будет считать управляемыми.

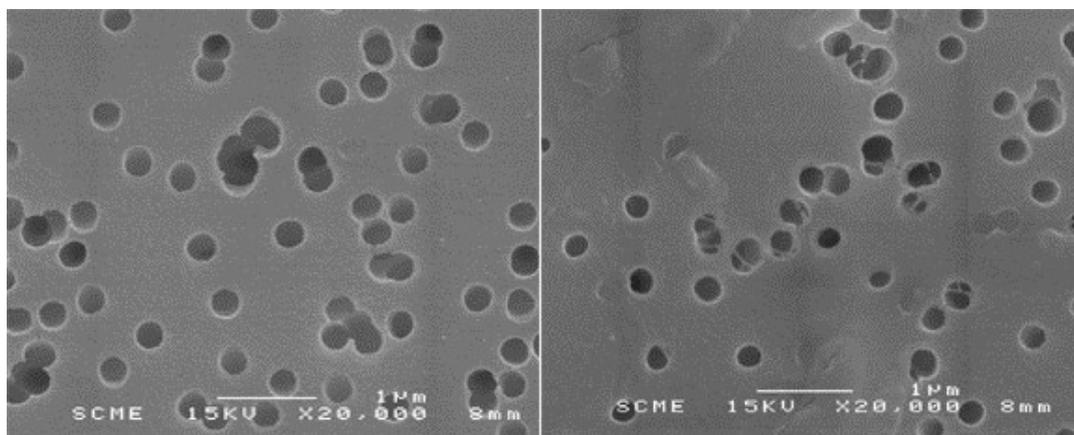
Изучены различные варианты нанесения N-ИПААм на поверхность ТМ. В качестве инициатора процесса полимеризации поверхности использовался метод нанесения в низкотемпературной плазме.

Нами показано [100], что при использовании водного раствора N-ИПААм модифицируется только поверхность мембраны и практически не затрагивается поровое пространство. Данный факт можно объяснить тем, что даже после плазменной обработки гидрофильность мембраны недостаточна для того, чтобы раствор модификатора проник в поры трековой мембраны. При этом следует помнить, что при плазменной обработке трековых мембран при малых мощностях воздействию в основном подвержены шероховатости поверхности. Основная поверхность также обрабатывается частично, поэтому покрытие получается не сплошным.

Выбранные в данной работе условия плазменной обработки давали возможность обрабатывать (частично) и поровое пространство. В случае использования в качестве растворителя ацетона, модификация происходит не только на поверхности, но и в поре, хотя и не по всей её длине. Это может быть связано с тем, что активация затрагивает поверхность и ближнюю к поверхности область пор, поэтому наиболее реакционноспособные области находятся на поверхности мембраны, в устье и на малой глубине пор. Кроме этого модификация с использованием органического растворителя предпочтительнее из-за того, что поверхность мембраны представляет собой гидрофобный полимер и, соответственно, раствор ацетона способен проникать глубже в пору.

В случае прямого плазменного нанесения, полимер модификатор,

модифицирует помимо поверхности мембраны также и поровое пространство (рис. 3.17., 3.18.), 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.



а

б

Рис.3.17. Микрофотографии а) исходной мембраны, б) модифицированной мембраны

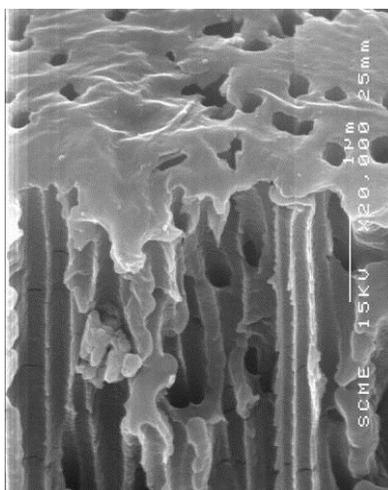


Рис.3.18. Микрофотография скола модифицированной мембраны

Кроме этого, возможна повторная обработка второй поверхности мембраны, но в данной работе мы этого не делали.

На микрофотографиях исходной и модифицированной мембран (рис.3.17 а, б) видно, что после длительной модификации пористость мембраны несколько уменьшается. Видны образующиеся внутри пор перегородки. Устья пор более округлые, что также указывает на возможность проникновения модификатора в поровое пространство мембраны.

На микрофотографии скола мембраны (рис.3.18) видны слои модификатора в поровом пространстве, которые проникают примерно на одну треть длины поры в мембране. Более рельефно выглядит поверхность мембраны, которая деформирована при приготовлении скола. Интересно, что на поверхности мембраны наблюдается многослойное, а не однослойное покрытие.

Для доказательства химической прививки N-ИПААм на материал мембраны, были получены спектры рентгенофотоэлектронной спектроскопии [138] (РФЭС) исходной и модифицированной мембран. Исследование общего спектра поверхности показало, что исходная мембрана содержит две линии C1s и O1s, в то время как в спектре модифицированной добавляется еще одна линия N1s с энергией связи 398,8. Это хорошо видно на приведенном наложении спектров (выделено на рисунке(рис. 3.19.)).

Дальнейший анализ спектра показал образование новой функциональной группы C–N<. Это служит доказательством химической прививки слоя модификатора на поверхности. Все эти наблюдения важны для объяснения данных, приведенных на рис. 3.20.

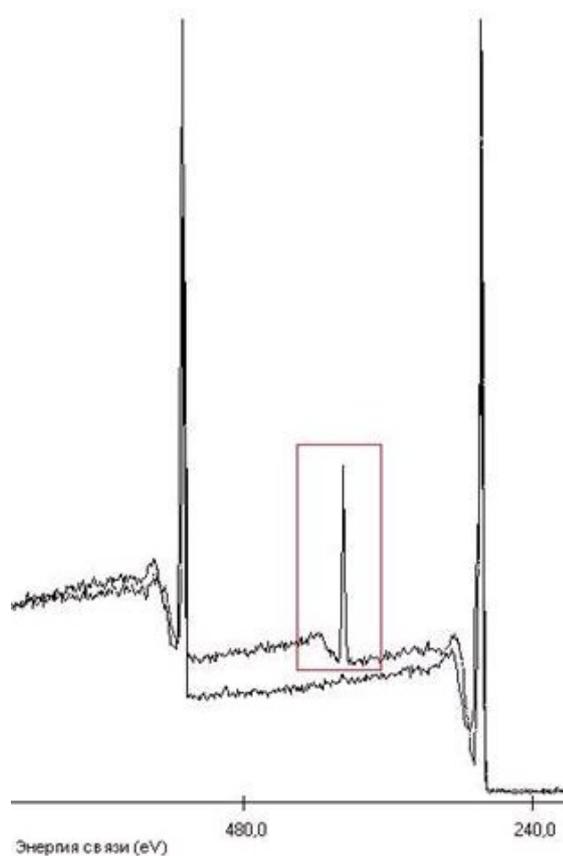


Рис.3.19. Наложенные спектры РФЭС исходной и модифицированной мембраны. На рисунке выделен пик, соответствующий линии Ns с энергией связи 398,8 eV.

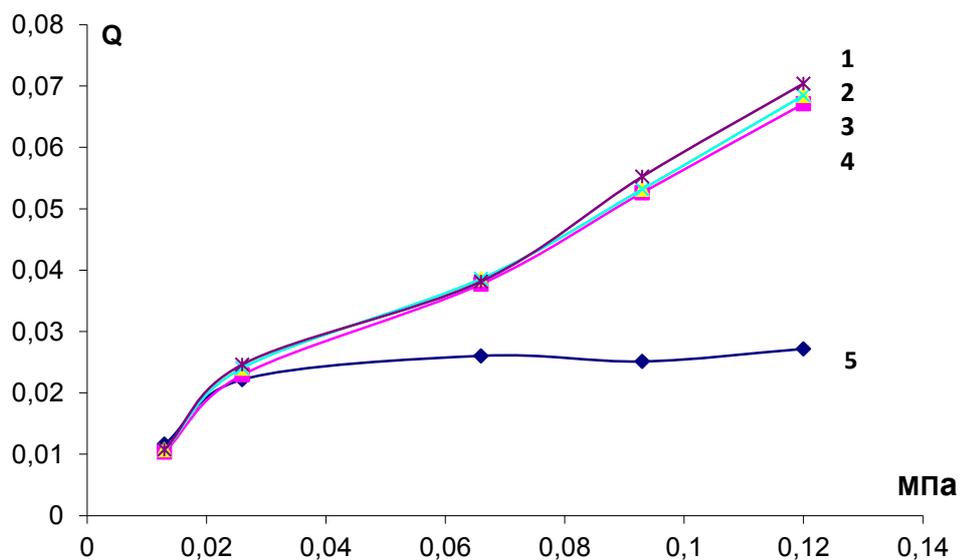


Рис.3.20. Зависимость производительности ($Q \cdot 10^{-3}$, $\text{см}^3/\text{с} \cdot \text{см}^2$) от давления (p , МПа) при различной температуре (1- 298, 2 - 293, 3 - 288, 4 – 283 К) для модифицированных (1,2,3,4) и исходной (5 – 278 К) мембран.

Дальнейшие опыты по изучению производительности модифицированных мембран показали, что производительность ТМ по воде изменяется более значительно с изменением температуры, чем этого можно было ожидать из-за изменения вязкости воды [139]. Интересным является то, что при данном сравнении предполагалось, что количество пор в мембране на единице площади (пористость) не изменяется. На самом деле пористость модифицированной мембраны уменьшается, уменьшается также размер пор, а производительность изменяется незначительно.

Это можно объяснить изменением гидрофильности не только поверхности мембраны, но и порового пространства, что также подтверждает проникновение модификатора в поры. Следует также учитывать, что с температурным изменением конформационного состояния модификатора изменяется заряд на поверхности и в поровом пространстве. Это возможно из-за протонирования атома азота, входящего в состав молекулы модификатора [121; 122]. Данные факторы оказывают значительное влияние на селективные свойства мембран.

3.3.2. Модификация с использованием 1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октена

В качестве способа получения высокопроизводительной мембраны на основе ТМ, был предложен метод геометрической модификации готовых ПЭТФ фильтров.

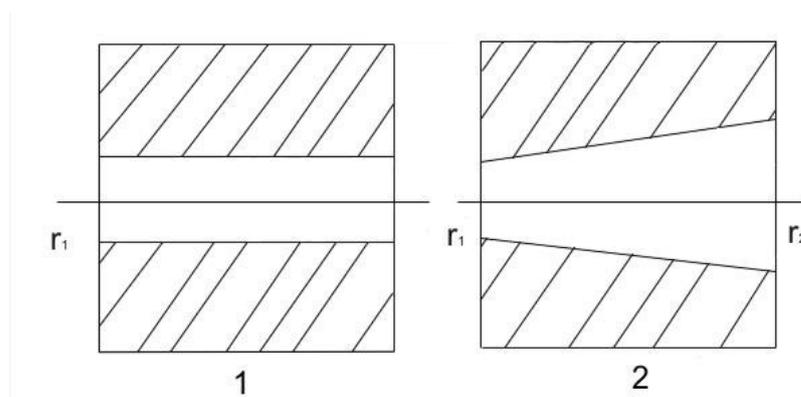


Рис.3.21. Схема цилиндрической и конической пор.

Для этого добивались увеличения размера пор с одной стороны мембраны для получения пор конической формы. Скорость потока через мембрану с коническими порами должна быть выше чем с цилиндрическими. Это следует из выражения:

$$\Delta P_{con} = \frac{8 \eta Q_{con} l}{3\pi(r_1 - r_2)} \left(\frac{1}{r_2^3} - \frac{1}{r_1^3} \right) \quad \text{и} \quad \Delta P_{cyl} = \frac{8 \eta Q_{cyl} l}{\pi r_1^4}$$

где Q – это поток через мембрану, l – толщина мембраны и η – вязкость.

Объединив эти два выражения, мы получим соотношение потоков через поры разной формы.

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

r_1 и r_2 – радиусы пор цилиндрической и конической формы (рис.3.21.).

Что бы создать мембраны с коническими порами нами, совместно с коллегами из института Кристаллографии и Университета II города Монпелье, было предложено использование метода плазменной прививки. В работе в качестве защитного слоя использовался 1Н, 1Н, 2Н перфтор-1-октэн (ПФО).

После процесса плазменного нанесения, для доказательства образования слоя защитного полимера нами была использована электронная микроскопия (рис. 3.22.).

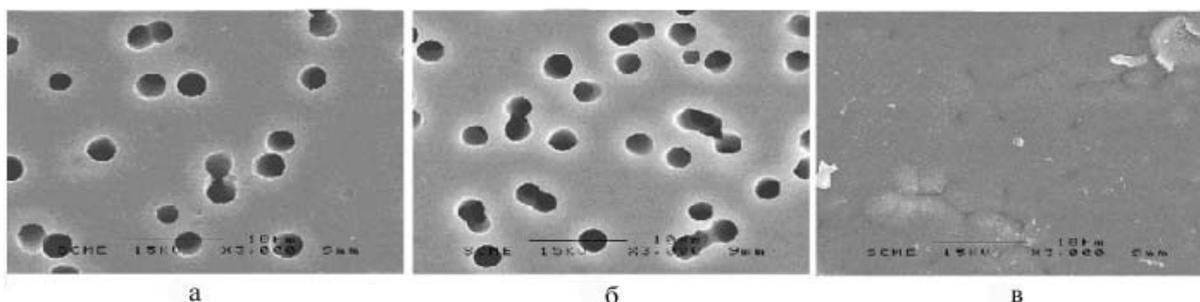


Рис.3.22. Микрофотографии исходной и покрытой полимером ТМ. (а) поверхность исходной мембраны с диаметром пор 3.2 мкм, (б) и (с) мембраны с нанесенным слоем защитного полимера, после 2 минутной и 20 минутной плазменной обработки.

На рис.3.22.а. представлена микрофотография поверхности не модифицированной ТМ. Как видно из рис. 3.22.б., через 2 минуты плазменной модификации, диаметр уменьшается из-за того, что фторполимер взаимодействует не только с поверхностью мембраны, но и с поверхностью пор (смотри схему процесса модификации, рис. 2.4). Вследствие этого средний размер пор изменился с 3,2 для исходной, до 2,5-3,0 мкм для модифицированной ТМ. Спустя 10 мин плазменной модификации мембрана частично покрыта слоем полимера модификатора, а через 20 мин – полностью. Для геометрической модификации обратной стороны мембраны, последующего щелочного травления, использовались мембраны с 10 минутным нанесением защитного слоя фторполимера, как оптимальные для геометрической модификации обратной стороны.

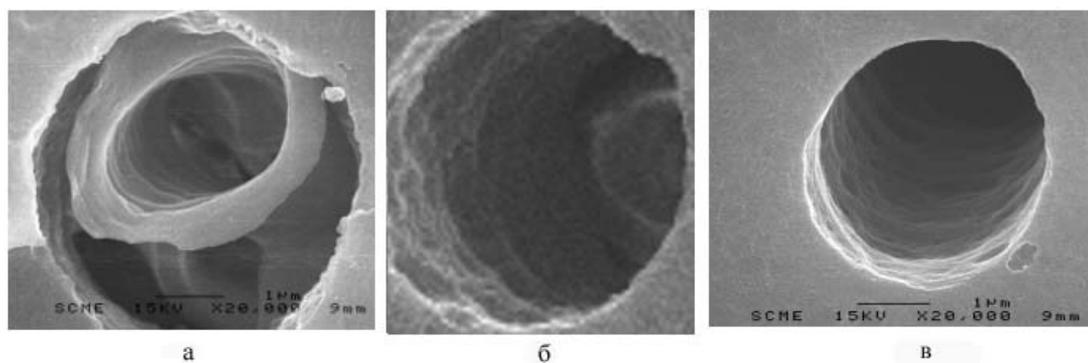


Рис.3.23. Микрофотографии отдельных пор мембраны после плазменного нанесения и травления. (а) После щелочного травления и (б) после удаления защитного слоя, (с) фотография рабочей стороны мембраны.

На рис. 3.23.а. показано, что после модификации поверхности ПФО в низкотемпературной плазме обратная сторона мембраны осталась без изменения. Помимо этого, на микрофотографии в порах видны новообразования типа микротрубок. При снятии защитного слоя микротрубки так же удаляются, остаточные трубки удаляются во время фильтрации. Микрофотографии пор поверхности подложки похожи на фотографию поры, изображенной на рис. 3.23.б.. Из рис. 3.23.в. видно, что поры рабочей поверхности мембраны после плазменного нанесения защитного слоя и

травления имеют такой же диаметр как и исходные. К примеру диаметр показанной поры равен 3,15 мкм, что укладывается в среднее значение диаметра используемой мембраны ($3.2 \pm 0,15$ мкм).

Исходя из полученных данных, можно сказать, что мы смогли создать мембрану с порами которые можно принять как асимметричные, а также предложили способ их получения.

На первой стадии поверхность мембраны чистится и активируется при помощи низкотемпературной плазменной обработки поверхности аргоном. На второй – поверхность мембраны и пор покрывается фторполимером в плазме. После этого защищенная таким образом ТМ помещается в щелочной раствор травления, где происходит растравливание не обработанной стороны мембраны. После этого защитный слой удаляется.

Для доказательства формирования фторполимера на поверхности ТМ так же использовались спектры рентгенофотоэлектронной спектроскопии [138]. В нашем случае были сняты спектры исходной и модифицированной фторполимером поверхности ТМ (рис. 3.24.).

Пик $C 1s$ с энергией связи (BE) - 290 eV и пик $O 1s$ с ЭС - 531 eV видны на рис. 3.24.а. На рисунке рис. 3.24.б., помимо указанных ранее пиков характерных для исходной ТМ, появился пик $F 1s$ (686 eV), соответствующий модифицированной мембране и указывающий на содержание фтора на поверхности, в то время как интенсивность пика $O 1s$ снижается довольно ощутимо.

Анализ структуры пиков $C 1s$ (рис.3.25.) сделанное при помощи программы XPS Peak Fitting Program (XPSPEAK), Version 4.1, показало наличие в спектре линий, соответствующих следующим группам: (1) $-CF_3$ (292 eV), (2) $-CF_2$ (290), (3) $C=O$ (286), (4) $C-O-C$ (285), (5) $C-O-C=O$ (284).

Используя программу и литературные данные [18] по ослаблению интенсивности $O 1s$ пика для модифицированной мембраны, можно оценить толщину защитного слоя фторполимера.

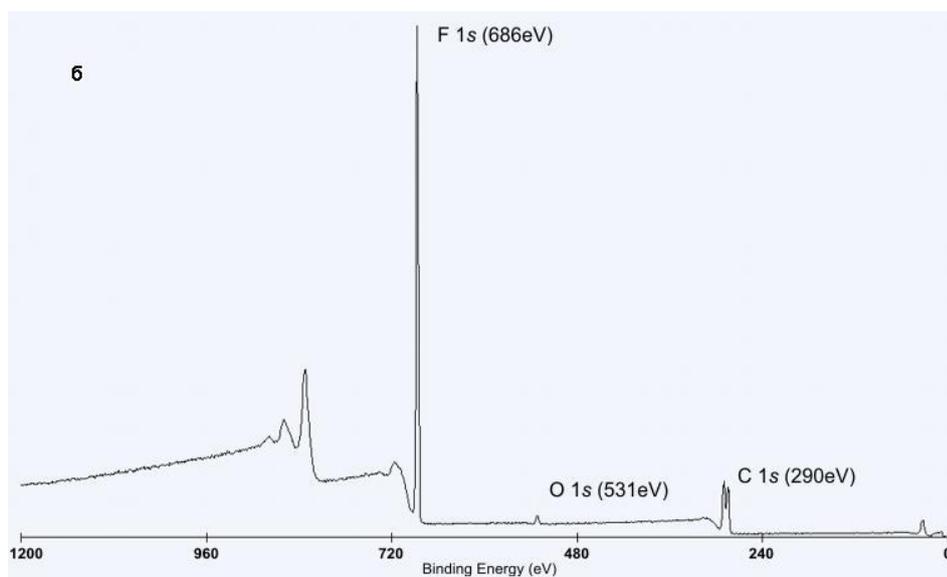
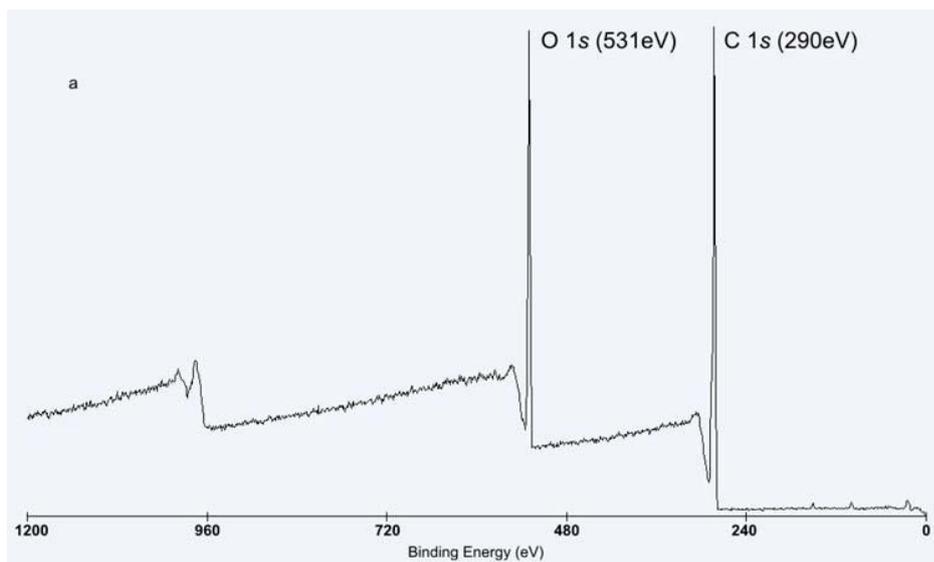


Рис.3.24. РФЭС спектры не модифицированной (а) и модифицированной (б) мембраны.

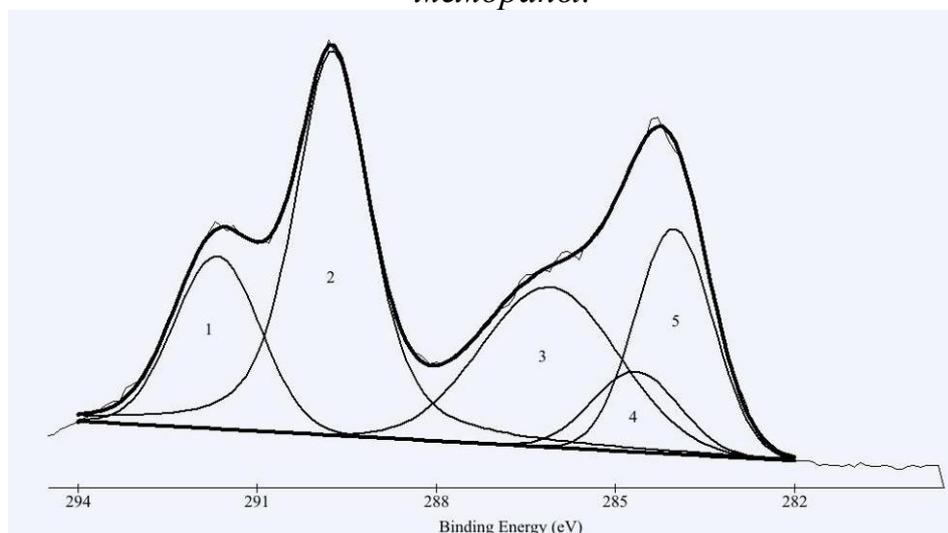


Рис. 3.25. Линейная структура C 1s пика в спектре модифицированной мембраны.

Согласно выражению:

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

I_3 и I_1 – интенсивность линий спектра 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. Рассчитанная толщина слоя фтор полимера равна 37Å.

Измерение контактного угла смачивания производились для исходной и модифицированной ТМ. Значения угла возрастали в диапазоне от 67.6 до 99.3 и от 25.8 до 89.4 градусов для воды и дийодометана (CH_2I_2) соответственно. Следовательно, гидрофобность полученной мембраны по сравнению с исходной возрастает.

Исходя из полученных данных РФЭС и данных анализа краевого угла смачивания, можно сказать, что при проведении низкотемпературного нанесения фторсодержащего полимера мы получили защитный слой, связанный с поверхностью исходной ТМ.

Расчеты показали, что увеличение диаметра пор модифицированной ТМ с 3.2 мкм до 4.7 мкм должно давать прирост производительности в 2.2 раза. Экспериментально полученные результаты производительности асимметричных ТМ находятся в диапазоне 2.3-2.8 мл/с·см² (в сравнении с значениями для исходных 1.01 мл/с·см²), что даже выше рассчитанных теоретически.

Кроме того были проведены исследования селективности полученных мембран. Для этого были выбраны порошки стандартного размера, BCR-166, а также сополимера стирола и дивинилбензола с размером гранул 3-5 мкм. Полученные данные показали, что селективность мембран с коническими порами практически не отличается от селективности мембран с цилиндрическими порами с тем же диаметром пор и находится в пределах 95-97% для обоих типов фильтров.

3.4. Армированные трековые мембраны

Было установлено, что для удобства выполнения рутинной работы с ТМ и дополнительного увеличения их прочностных свойств, необходимо создание композитных фильтрующих элементов на основе ТМ. В качестве микрофильтрационных мембран и фильтров были использованы трековые мембраны (ТМ) с диаметрами пор 0,1; 0,2; 0,4; 1; 3; 5 и 8 мкм полученные в ЛЯР ОИЯИ (г. Дубна). ТМ и фильтры из полиэтилентерефталата получали по традиционной технологии, облучением тонких (8-25 мкм) пленок тяжелыми ускоренными ионами или осколками деления (циклотрон У-400 ЛЯР ОИЯИ) с энергиями не менее 1 МэВ/а.е.м. (флюенс ионов для получения трековых мембран с необходимым размером пор составлял от 10^6 до $4,5 \times 10^9$ см²) и повторное облучение пленок из ПЭТФ толщиной 23 мкм ионами Кг (флюенс от 10^8 до 2×10^9 см, глубина проникновения ионов при повторном облучении 16-20 мкм) с целью получения высокого числа пор на единицу поверхности.

Для увеличения прочностных характеристик высокопористых мембран, применяли их армирование (рис. 3.26.).

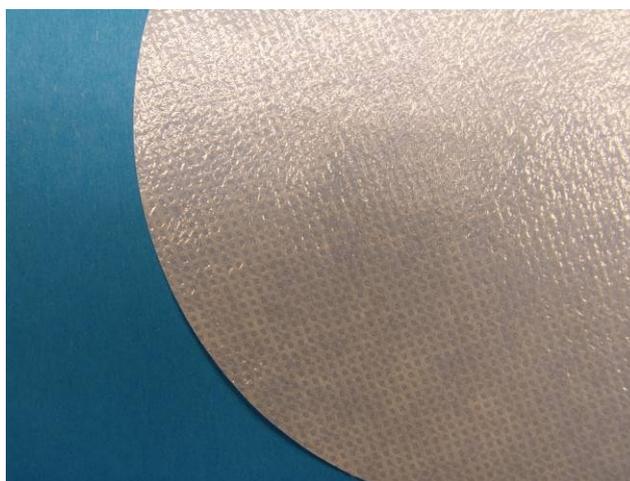


Рис.3.26 Внешний вид готовой армированной мембраны.

Для трековых мембран данный подход был использован впервые в мировой практике. В качестве армирующих подложек были использованы нетканые материалы из полипропилена и полиэтилентерефталата толщиной

около 0,1 мм и плотностью 20 г/м², 40 г/м² и 80 г/м² с нанесенной капельным способом клеевой массой. Соединение трековых мембран и армирующих подложек осуществлялось методом термического ламинирования при температуре 90⁰С.

Гидродинамические испытания композитных фильтрующих элементов с различными диаметрами пор показали, что после армирования трековые мембраны практически не изменяли эксплуатационных параметров. На ряде элементов наблюдалось снижение производительности на 10-25%, но оно находится в рамках требуемых значений производительности. Прочностные показатели (напряжение на разрыв) мембран после армирования возросли в 2-4 раза.

Таблица 3.5.

Основные эксплуатационные параметры фильтрующих элементов на основе ТМ

№	d пор, мкм	Проверяемые 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

Установлено, что более целесообразно в качестве армирующего материала использовать нетканый ПЭТФ, т.к. поверхность армированных мембран не претерпевает сжатия и коробления, связанного с термоусадкой материалов.

Выводы к Главе 3

1. Получены новые типы высокопроизводительных, не адсорбирующих мембран на основе полиэтилентерефталата путем их модификации с использованием низкотемпературной плазмы и водорастворимых комплексообразующих полимеров.
2. Предложен оригинальный метод "защитного слоя" для получения трековых мембран с асимметричными порами.
3. Разработаны методы химической модификации поверхности мембраны путем нанесения N-изопропилакриламина основанные на использовании низкотемпературной плазмы.
4. Предложен способ дополнительного увеличения прочностных свойств высокопористых мембран путем армирования с подложками из нетканых материалов (полипропилена, полиэтилентерефталата). Для трековых мембран данный подход был использован впервые в мировой практике.

ГЛАВА 4. Определение содержания и размерных форм нахождения микрокомпонентов, с использованием модифицированных трековых мембран

Как отмечено в литературном обзоре, химические элементы в природных водах и других жидкостях находятся в различных физико-химических формах. Они могут объединяться в различные ассоциаты, от простых ионов до комплексных молекул и могут, через продукты гидролиза, образовывать коллоиды, или они могут быть абсорбированы или соединены в органические или неорганические частицы [3; 33]. Поэтому распределение частиц и их влияние на живые и неживые организмы является важным для изучения окружающей среды.

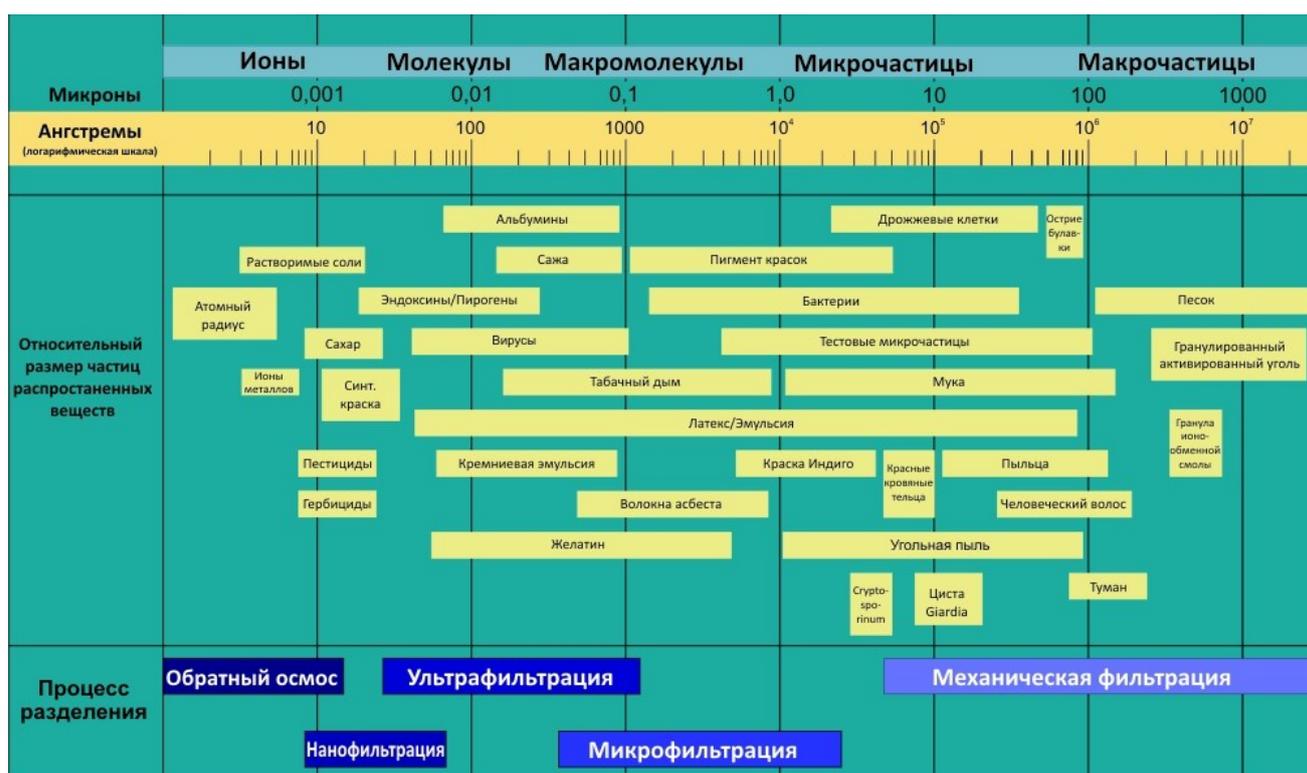
Образование, состав, распределение сосуществующих форм элементов многокомпонентных систем является малоизученным вопросом, аналитические методы определения и разделения отдельных форм трудоемки и сложны. Существует ряд работ по экспериментальным методам разделения и идентификации физико-химических форм нахождения элементов в природных водах [7; 11; 12; 14; 16; 17; 25; 140], таких как седиментация, центрифугирование, ионный обмен, экстракция, различные виды хроматографии (гель - проникающая, ионная, с обращенными фазами), электрохимические методы (электрофорез, дифференциальная импульсная полярография, анодная вольтамперометрия), мембранные методы (микрофильтрация, ультрафильтрация, диализ) которые дают возможность получить данные о молекулярно - массовом распределении сосуществующих форм соединений элементов.

Сформулированы требования, предъявляемые к методам фракционирования по размерам частиц [7]. Согласно им, мембранные методы обладают рядом существенных достоинств и преимуществ.

Классификация методов мембранного разделения по размерам и принципы их применения для изучения распределения элементов в водных системах были описаны ранее [10]. Примеры мембранного разделения в водном

анализе представлены в работах [13; 141].

Применение мембран с определенным сечением пор дает возможность провести разделение примесей по размерам частиц, в виде которых они присутствуют в природных объектах [142-145]. Например, выделить коллоидное и растворенное органическое вещество в природных водах [6; 39; 146]. Типичная схема представлена на рис. 4.27. Некоторые методы, основанные на микрофильтрации, ультрафильтрации и диализе были рекомендованы в США как стандартные методики для оценки качества воды [60].



1 микрон = 10⁶ метр
1 ангстрем = 10⁴ микрон = 10¹⁰ метр

Рис.4.27. Области применения процессов разделения.

Аналитической проблемой, с которой сталкиваются в методах, не основанных на прямом физическом разделении, является сохранение реального равновесия. С этой точки зрения, непрерывная фильтрация является очень выигрышной технологией [29; 31].

Мембранные методы использовались в анализе различных образцов [142; 143; 146-149], например, при определении связанного и свободного кальция, магния, алюминия, несвязанного с протеином цинка в человеческой сыворотке,

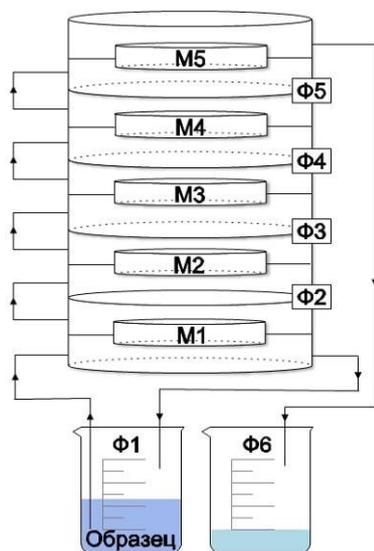
для анализа коллоидно-растворенного органического вещества [150], изучения количественного состава взвешенных веществ природных вод [7; 11; 16].

Изучение распределения по размерам может быть интересно не только в анализе природных вод [8; 11; 25], были рассмотрены методы идентификации следов элементов в природных и синтетических биологических материалах [44; 74; 95; 103; 149; 151; 152], причем применялись различные технологии [153].

Мембранные методы можно рекомендовать для фракционирования растворов с относительно небольшим содержанием твердых компонентов, так как недостатком существующего оборудования для них является чувствительность к засорению, что приводит к уменьшению производительности оборудования и искажению результатов за счет образования на поверхности намывных мембран. Для устранения данных недостатков используют оборудование с тангенциальным непрерывным потоком над мембраной.

4.1. Мембраны и мембранные системы для анализа.

В основу наших исследований положен метод многоступенчатого фракционирования в режиме реального времени, разработанный в ГЕОХИ РАН Шкиневым В.М. и Спиваковым Б.Я. [10; 154]. 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. 4.28), позволяющей в отличие от аналогов проводить одновременно разделение и концентрирование компонентов в анализируемых объектах.



*Рис. 4.28. Схема многоступенчатой фильтрационной ячейки.
 Φ – резервуар с фильтратом,
 M – 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 микрофильтрации. 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 фильтрации. Всё это в совокупности увеличивает время анализа.

Проведены сравнительные испытания модифицированных мембран, Для этого нами использовалась одноканальная установка (рис. 4.29.), представляющая собой пару дисков, между которыми помещали исследуемые мембраны, что сделано в целях ускорения работ и возможности быстрой замены исследуемого материала.

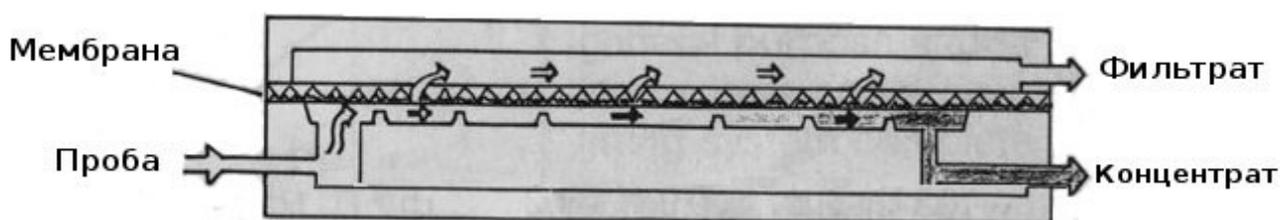


Рис. 4.29. Схема одноступенчатой фильтрационной ячейки.

Кроме этого смоделировано поведение полученных мембранных материалов с использованием модельных органических веществ и реальных образцов воды. Для этого было взято по 4 мембраны из каждой полученной партии, 2 из них отбирались для проведения экспериментов по анализу адсорбционных потерь, оставшиеся помещались в одноступенчатую ячейку для проведения исследований с использованием образца воды. В качестве реального образца была использована вода, отобранная в реке Москва, проба была разделена на несколько частей, одна из них была отправлена на ИСП-МС анализ для определения состава, остаток был разделен на образцы по числу предстоящих испытаний. Мембраны помещались в мембранный модуль, и система промывалась в течение 13 минут дистиллированной водой для удаления не отмытых на предыдущих этапах работы модифицирующих компонент и проверки герметичности всей системы. После этого в одноступенчатую систему подавалась одна из отобранных проб, по окончании процесса фильтрации фильтрат и ренетрат отправлялись так же на ИСП-МС анализ. Полученные данные представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6.

Результаты распределения металлов при сравнительных испытаниях
полученных мембран на реальном образце воды р. Москва

Мембрана	Элемент	Исх. Сод., мкг/л	d, пор					
			< 0,05	0,1	0,4	1	8	>8
			Содержание элемента на каждой ступени, мкг/л					
ТМ	Ca	32×10^3	23×10^3	24×10^3	39×10^3	23×10^3	28×10^3	29×10^3
	Al	100	8,9	16	17	20	71	36
ТМ + N- ИПААм	Mg	10×10^3	7×10^3	9×10^3	8×10^3	9×10^3	9×10^3	9×10^3
	Sc	260	150	230	220	190	200	170
ТМ "конические поры"	K	1.4×10^3	900	1.4×10^3	1.4×10^3	1.4×10^3	1.4×10^3	1.3×10^3
	Fe	270	75	<ПО	<ПО	240	190	210
Армирова нные ТМ	Si	1.1×10^3	900	1.6×10^3	2.2×10^3	1.8×10^3	1.7×10^3	2×10^3
	Sb	140	170	160	140	120	160	110

Из представленных результатов можно сделать вывод, все мембраны работают в условиях реальных образцов.

Кроме этого проведены сравнительные испытания модифицированных мембран для определения производительности, селективности и адсорбционных потерь модельных органических веществ (МОВ). Методика испытаний полностью совпадала с указанной в п. 3.1., в исследованиях так же использовалась одноканальная установка (рис. 4.29.), результаты представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7.

Результаты сравнительных испытаний адсорбции и селективности МОВ

Название	D пор, мкм	Q, мл/с×см ² произво- дительность по воде	Адсорбционные потери родамин, А%	Селективность по латексам / декстранам, А%
ТМ-ПЭТФ	0,2	0,2	49,5	98
ТМ + N-ИПААм	0,2	0,7	57,5	94
ТМ "конические поры"	0,2	0,5	48,2	99
Армированные ТМ	0,2	0,3	38,2	100

Как видно из представленных данных все мембраны изменили свои свойства в сравнении с исходной. Например, в процессе тестирования мембрану, с коническими порами, с аналогичным типом поверхности, не пришлось подготавливать к работе. Хотя она так же осталась гидрофобной, как и исходная, но, уже обладая коническими порами, нам не нужно было пропускать спиртовой раствор для активации пор. Однако эти же мембраны оказались одними из самых хрупких в процессе работ, и стоит заметить, что это не единичный случай, в процессе дальнейшей работы механические повреждения претерпевала примерно каждая пятая мембрана. Это видно из результатов определения железа в таблице 4.6. где значения оказались ниже предела обнаружения, после окончания работ в мембранах на данных ступенях были обнаружены механические повреждения. При дальнейшем использовании указанного типа мембран, так же воспользоваться методом термического ламинирования для увеличения прочностных характеристик.

Экспериментальные данные показали, что не все мембраны стали обладать теми свойствами, на которые мы рассчитывали. Например мембрана с нанесенным слоем N-ИПААм стала в несколько раз более производительной. Однако как видно из таблицы 4.7. адсорбционные потери несколько выросли, так же снизилась селективность, хотя не так критично если бы мы использовали мембрану из НЦ или ПП (см табл. 3.2.). Данные таблицы 4.6. показывают, что у

данной мембраны более высокая адсорбционная активность. Мембрану можно использовать в работе с сильно загрязненными образцами, из которых нужно извлечь биологические соединения или комплексы с металлами.

Испытания армированных трековых мембран показало, что они наиболее полно отвечают требованиям по селективности, производительности и адсорбционной способности.

4.2. Содержание и формы микрокомпонентов в воде р. Волга

Множество, протекающих в природной среде химических, физико-химических и биохимических процессов предопределяет чрезвычайную сложность химико-аналитических исследований. Однако большинство аналитических методов не в состоянии охватить функциональное разнообразие загрязняющих веществ. Не дают они и прямой информации об их биологической доступности, и, соответственно, влиянии на живые организмы [1]. Известно, что токсичность и биологическая активность загрязняющих компонентов определяются не только и не столько их общим содержанием, сколько концентрацией сосуществующих форм.

Получение достоверной информации требует глубокого понимания аналитиком объекта анализа, правильного выбора методов фракционирования и детектирования, адекватной интерпретации полученных данных, т.к. процессы, происходящие в природных водах, определяют широкое разнообразие форм миграции как макро-, так и микрокомпонентов (сорбция на взвешенных частицах и/или гидроксидами железа и марганца, гидролиз, образование комплексов с неорганическим и органическими лигандами и др.) [2]. При оценке токсичности элементов важной характеристикой является лабильность или инертность соединений. Если токсичное вещество прочно связано с частицей, т.е. в рассматриваемом смысле инертно, то оно менее вредно. С другой стороны, если концентрация токсичного элемента не превышает или немного выше ПДК, но при этом весь элемент находится в ионной или лабильной форме, вода может считаться токсичной.

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 (рис. 7.35. приложений). Получены данные по содержанию элементов. Получены данные по содержанию элементов (табл.4.8.).

Таблица 4.8.

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

Город Дубна расположен у северной границы Московской области и разделен на две части Волгой, которая на данной территории представляет собой нижний бьеф Иваньковского водохранилища. Поскольку место водозабора для питьевых нужд города расположено в непосредственной близости к плотине (менее 1 км), на качество воды в р. Волге в месте

водозабора и, соответственно, питьевой воды существенно влияет интенсивность сброса воды с плотины [8].

Территории водосбора Иваньковского водохранилища расположены преимущественно в заболоченной местности и подвергаются значительному антропогенному загрязнению. Это обуславливает повышенное содержание общего железа. Статистический анализ данных показывает, что максимальные и минимальные значения различаются по некоторым показателям в десятки и сотни раз и имеют тенденцию к резкой изменчивости, связанной с сезонными и/или антропогенными факторами.

В системе «верхний бьеф – нижний бьеф» происходит существенная трансформация гидрохимических компонент реки, в зависимости от сезона года. Например, во время весеннего паводка, когда интенсивность сбросов воды с плотины через водослив максимальна, в районе водозабора наблюдается повышение концентраций практически всех измеряемых показателей (железо общее, цветность, мутность, взвешенные вещества, перманганатная окисляемость, ионы аммония, фосфаты и др.). Повышение концентрации растворенного кислорода вследствие образования незамерзающей полыньи вблизи плотины, напротив, оказывает благоприятное действие [23].

С целью получения данных об общем содержании и фракционном составе макро- и микрокомпонентов в реке были отобраны и проанализированы пробы воды Иваньковского водохранилища, р. Волги (в месте водозабора) при помощи метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) и атомноэмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой.

После сбрасывания воды через водослив Иваньковской ГЭС в реке в районе водозабора г. Дубна заметно снижение валовых содержаний большинства элементов (рис. 4.30), особенно алюминия (6,6 раза), никеля (в 1,8 раза), меди (в 2 раза), кадмия (в 1,8 раза), марганца (в 2,6 раза), серы (в 6 раз) и кобальта (в 2,5 раза).

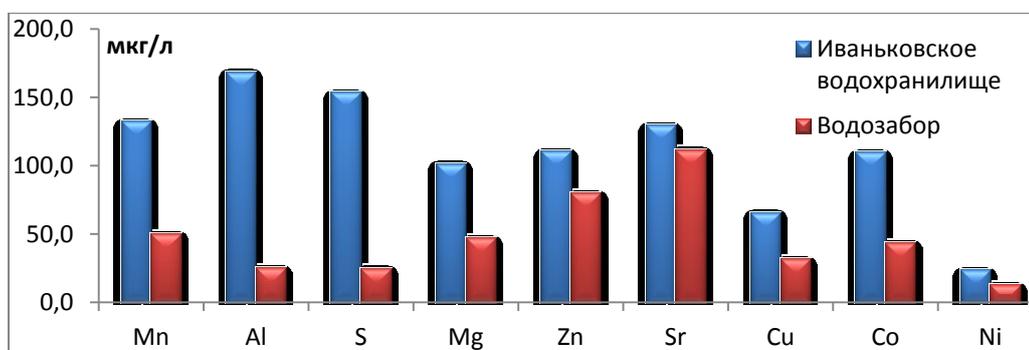


Рис. 4.30. Концентрации некоторых металлов в водохранилище и в р. Волга.

Снижение концентраций металлов, возможно, связано с тем, что во время сброса с плотины происходит их седиментация в результате сорбции на взвешенных частицах неорганического и органического материала. Поскольку пробы воды из реки брались в период максимального сброса воды с плотины, наблюдались превышения концентраций по взвешенному веществу в Иваньковском водохранилище и мутности в р. Волге в месте водозабора. Возможно, часть элементов осела на дно вместе с взвешенным веществом при сбросе с плотины.

Существенный вклад также вносит рН, значение которого варьирует от 7 до 8,5, из-за чего металлы могут гидролизироваться, к тому же высока степень аэрирования вод при сбросе, что приводит к повышению концентрации растворенного кислорода и переходу многих металлов в окисленные малорастворимые формы. Например, снижение концентраций металлов после сброса воды с плотины возможно вследствие соосаждения с гидроксидами железа, гидроксидами и карбонатами марганца, которые при аэрации окисляются (Mn^{2+} до MnO_2 , Fe^{2+} до Fe_2O_3) и осаждаются непосредственно вблизи плотины.

Размерные формы металлов определяли согласно их распределению между фракциями различного размера, полученному после фильтрации вод через набор фильтров с размером пор от 8,0 мкм (твердые частицы); 1,0 мкм (различные коллоиды); 0,45 мкм (коллоидные оксиды металлов); 0,1 мкм (бактерии); 0,05 мкм (вирусы); 0,02 мкм (комплексы с высокомолекулярными природными соединениями); 0,005 мкм (комплексы с простыми органическими

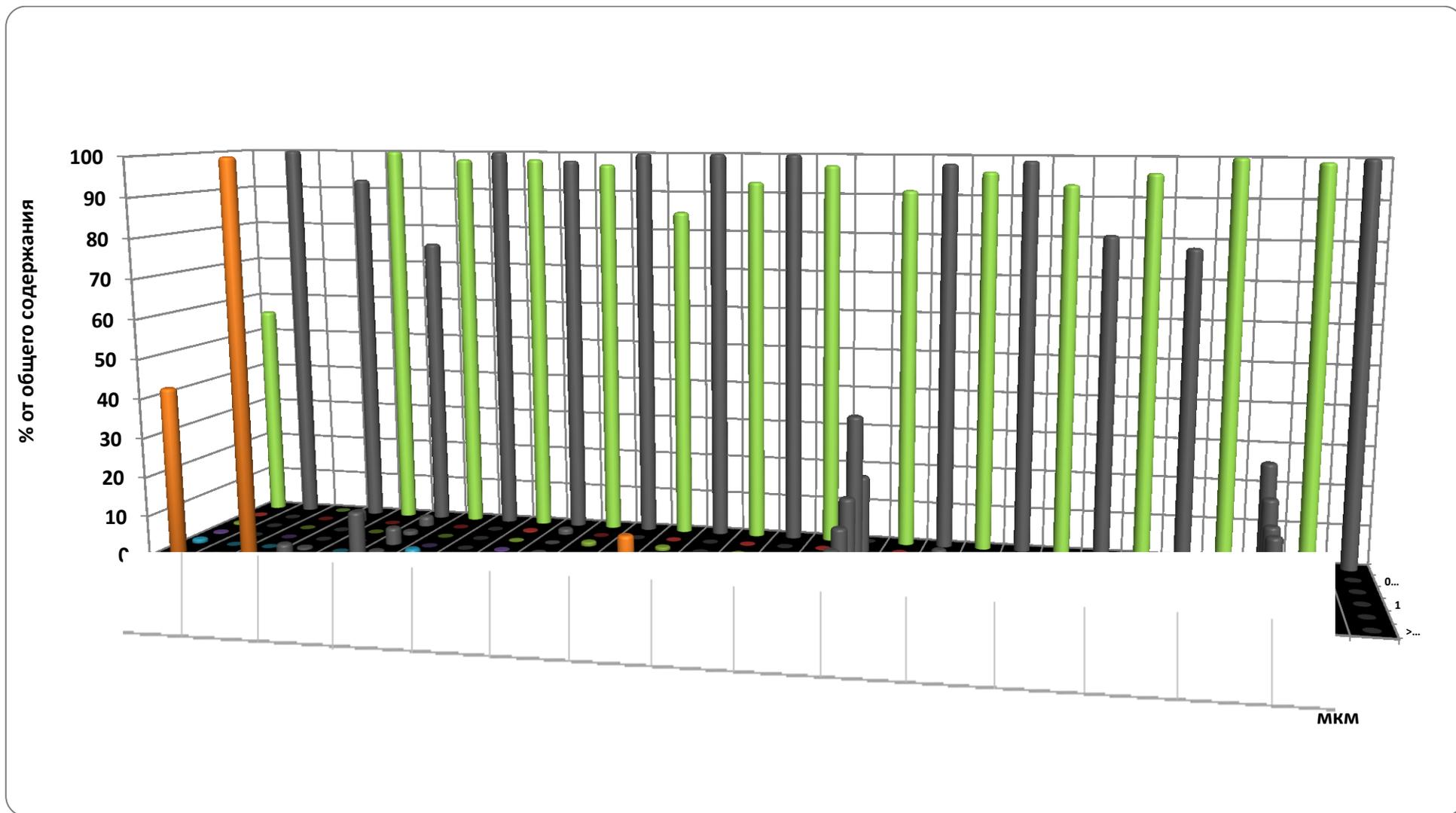


Рис.4.31 Отношение содержания элемента во фракциях к общему содержанию элемента в пробе, Иваньковское водохранилище и водозабор г. Дубна (выделено серым цветом).

лигандами); 0,001 мкм (комплексы с простыми неорганическими лигандами, ионы).

В распределении металлов между компонентами различного размера также прослеживается изменение в системе «Иваньковское водохранилище – р. Волга» (рис. 4.31). В водохранилище в основном преобладают малоразмерные (низкомолекулярные) формы. В р. Волга изменение фракционного состава можно проиллюстрировать наиболее ярко на примере кадмия, который в водохранилище находится скорее всего в ионной форме, а в Волге полностью переходит во все фракции от 0,1 мкм и больше.

Несмотря на то, что на рисунке 4.31. кадмий – единственный видимый пример изменения фракционного состава, можно предположить, что, подобно кадмию, произошло осаждение и остальных металлов, концентрации которых существенно снизились после сброса с плотины.

Как было сказано выше, место водозабора находится примерно в 1 км от плотины, следовательно, крупные фракции могли уже осесть, сорбируясь на органических и неорганических частицах, вблизи плотины. Причина, почему кадмий не выпал в осадок вблизи плотины вместе с ними, возможно, связана с особенностями его миграции в природных водах и на данный момент до конца не выяснена.

Таким образом, осаждение металлов в районе водозабора благоприятно сказывается на качестве воды, поступающей на фильтровальную станцию, так как часть растворенных форм металлов, представляющих опасность для живых организмов, переходя в осажденную форму, не попадает в питьевую воду.

4.3. Содержание и формы микрокомпонентов в питьевой воде г. Дубна

Анализ питьевой воды г. Дубна проводили путем отбора проб воды в левобережной части города – ул. Тверская и две в правобережной – ул. Мичурина, Большая Волга, с последующим разделением и определением содержания металлов во фракциях различного размера.

Исходя из представленных данных, видно увеличение концентраций

металлов в водопроводной воде, можно сказать, что элементный состав воды претерпевает значительные изменения по пути от водоисточника до потребителей. Концентрации практически всех металлов увеличиваются по сравнению с их содержанием в реке (табл. 4.9.). Увеличение концентраций металлов в водопроводной воде может свидетельствовать или об отсутствии барьерной роли фильтровальных очистительных станций относительно токсичных металлов или о сильном влиянии водопроводящих сетей. Какой из этих факторов оказывает определяющее влияние, поможет определить фракционный состав. Согласно полученным данным, именно второй фактор существенно влияет на загрязнение питьевой воды токсичными металлами, поскольку изменение не только общего количества металлов, но и их форм нахождения происходит не, сколько за счет трансформации форм нахождения металлов речного происхождения, столько за счет обогащения ими при прохождении воды по проводящим сетям.

Таблица 4.9.

Отношение содержания элементов в водопроводной воде в разных частях города к их содержанию в воде р. Волга в районе водозабора

<u>Элемент</u>	Тверская	Б.В.	Мичурина	<u>Элемент</u>	Тверская	Б.В.	Мичурина
<u>Ca</u>	1.1	1.4	1.6	<u>Cu</u>	2,0	6.0	0.44
<u>Mg</u>	2.0	3.0	2.9	<u>Zn</u>	2.2	2.3	3.0
<u>S</u>	5.8	11.3	12.0	<u>Cd</u>	1.3	2.0	4.1
<u>Si</u>	0.5	1.2	0.75	<u>Ni</u>	1,6	1,0	1,5
<u>Sr</u>	1.1	3.8	4.2	<u>Mo</u>	0.8	1.0	1.1
<u>Mn</u>	3.0	2.8	2.5	<u>Sn</u>	<по	1.0*	2.1*
<u>Fe</u>	0.36	1.1	1.3	<u>Sb</u>	0.7	0.6	1.7
<u>B</u>	1.9	3.0	3.0	<u>W</u>	1.0*	1.9*	4.8*
<u>Al</u>	6.5	4.8	4.8	<u>Co</u>	1.7	4.8	<по

*- элементы, которые не обнаружены в р. Волга

Кроме того, рН водопроводной воды, равный 6.5, ниже, чем в реке, что, возможно, приводит к растворению многих гидроксидов, в частности это

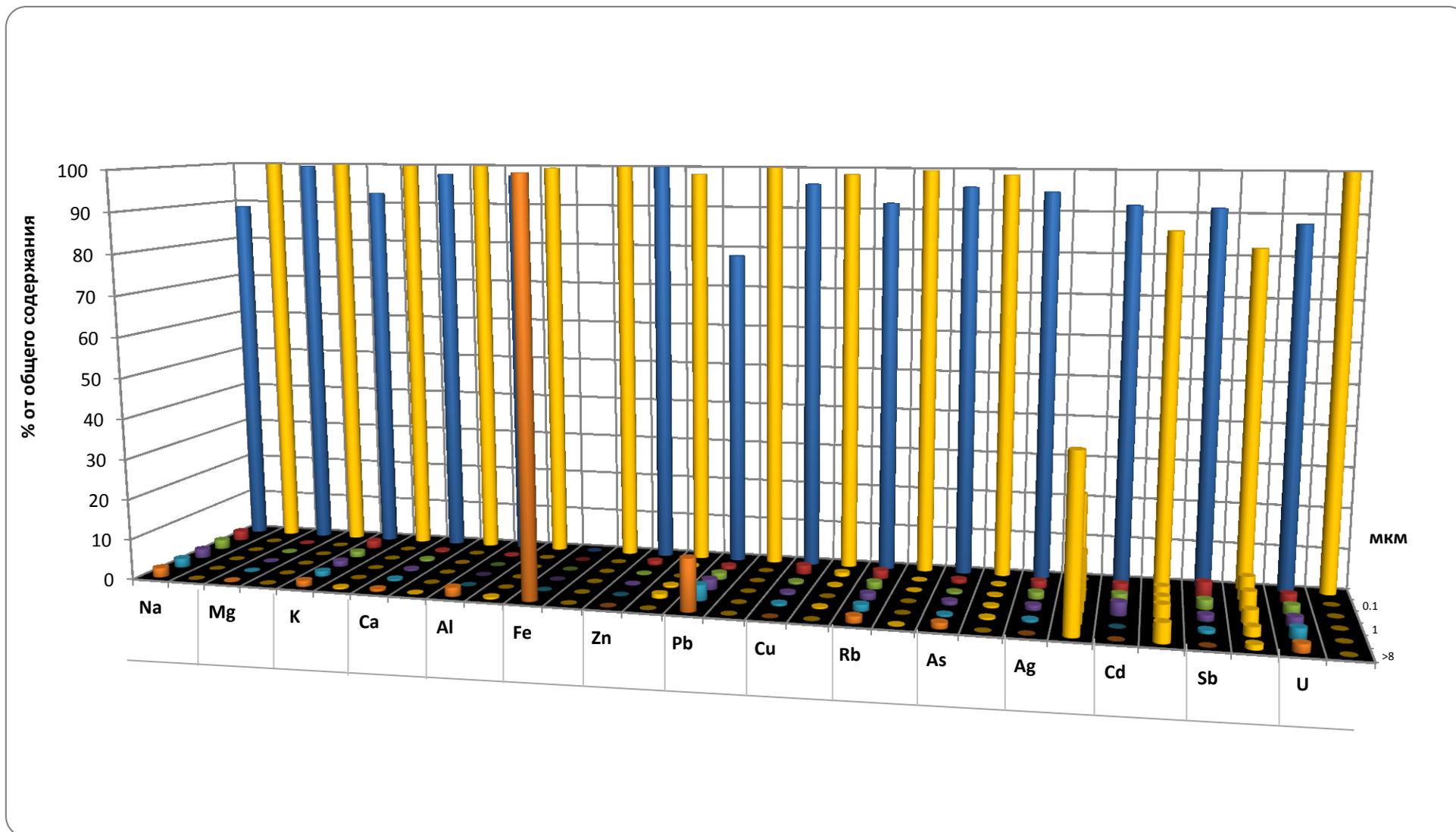


Рис. 4.32. Отношение содержания элемента во фракциях к общему содержанию элемента в пробе, питьевая вода ул. Тверская и ул. Мичурина (выделено оранжевым цветом).

характерно для Ni и Cd.

Наличие в водопроводной воде анионов CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , вполне может свидетельствовать о присутствии в ней нерастворимых соединений металлов [11]. Например, CdCO_3 , NiCO_3 , $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3$, Tl_2CO_3 .

Однако, большинство металлов, находится в малоразмерной (низкомолекулярной) форме (рис. 4.32).

Так, присутствие в воде свинца в виде суспендированных твердых частиц возможно связано с образованием нерастворимого соединения $\text{Pb}(\text{OH})_2$. В результате гидролиза ионов свинца при $\text{pH} > 6$ образуется $\text{Pb}(\text{OH})^+$, что способствует образованию малорастворимой фракции. Он участвует также в различных микробиологических процессах, которые могут способствовать выходу свинца из малорастворимых отложений водопроводных труб.

Ионы свинца склонны к сорбции на взвешенном веществе и в нерастворимой форме существуют главным образом в виде сульфатов и карбонатов. Существенная часть свинца связана с коллоидами (с гидроксидами железа и с органическими макромолекулами), что во многом обусловлено составом воды.

Олово и вольфрам находятся преимущественно в растворенной форме, а также, возможно, во фракциях гидроксида $\text{Sn}(\text{OH})_2$, поливольфраматов, суспендированных частиц неорганического происхождения и в виде гидроксокомплексов. Часть вольфрама осаждается в виде труднорастворимых вольфраматов (Fe, Mn, Pb, Cu, Zn и др.). При движении по водопроводным сетям в правобережной части города происходит увеличение концентраций большинства элементов, а так же, возрастает содержания нерастворенных форм металлов (Pb, Sn, Na, K, Al, Cd, Tl, U).

4.3. Содержание и формы микрокомпонентов в воде рек Обь и Иртыш

Объектом исследования являлась речная вода, отбиравшаяся в Западной Сибири, на территории Ханты-Мансийского АО, в реках Обь и Иртыш. Эти реки являются главными водными артериями Ханты-Мансийского автономного

округа. Анализируемые пробы отбирались в средней части и начале нижней части реки.

В работе были проанализированы пять проб, отобранных в разных местах рек Иртыш и Обь, осенью. На карте (рис.7.34 приложений) отмечены места отбора проб. Через сутки, после того как пробы отобрали, их декантировали, для того чтобы отделить большие частицы, осевшие на дно. После этого пробы готовы к фракционированию.

Таблица 4.10

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.

Было изучено распределение элементов по фракциям после прохождения через установку, снабженную мембранами с последовательно уменьшающимся размером пор в диапазоне (мкм): 8 – 1,2; 1,2 – 0,45; 0,45 – 0,1; 0,1 – 0,05. Особое внимание было уделено редким и рассеянным элементам. Предполагалось, что микрочастицы содержатся во фракциях >8 мкм, 8 – 1,2 мкм, 1,2- 0,45 мкм, а наночастицы во фракциях 0,45 – 0,1 мкм, 0,1 – 0,05 мкм, фракция <0,05 – низкомолекулярные соединения.

Из полученных данных видно (рис.7.36. приложений), что в образце Иртыш «№.1» многие элементы присутствуют в природных водах в виде частиц размером <0,05, микро- и наночастицы содержат Co, Mn, Fe, Hg, что может свидетельствовать о влиянии антропогенного источника, а также редкоземельные элементы, Zr и Hf.

В образце Иртыш «№ 2» (рис.7.37. приложений) также большинство элементов присутствуют во фракциях размером < 0,05 мкм, Cs присутствует, скорее всего, только в виде наночастиц. РЗЭ в основном находятся во фракции < 0,05 мкм, содержание их в других фракциях незначительно.

В пробе Обь «№4» (рис.7.38. приложений) практически все элементы находятся во фракциях < 0,05 мкм, кроме Hf, который весь содержится во фракциях 0,45 – 1,2 и 1,2 -8 мкм. Содержание редкоземельных элементов во фракциях > 1,2 незначительно.

Проба Обь «№5» (рис.7.39. приложений) содержит ртуть и никель в виде микро- и наночастиц. Cs содержится только в виде микрочастиц. Hf весь распределен на микрочастицах, больше Hf содержится во фракции > 8. РЗЭ и Zr находятся во фракциях <0,05 мкм, но также эти элементы имеют микрочастицы.

В пробе Обь «№3» (рис. 7.40. приложений) элементы находятся в основном во фракции < 0,05 мкм. Цезий содержится только во фракциях 0,45 – 1,2; 1,2 – 8 мкм. Содержание редкоземельных элементов крупноразмерных фракциях (в твердом виде) невелико.

Таблица 4.11.

Исходные и обнаруженные во фракциях (10 – 1 мкм) количества (т) редких и рассеянных элементов, переносимыми реками Обь и Иртыш

Элемент	Обь						Иртыш			
	№3		№4		№5		№1		№2	
	Исх.	Во фрак.	Исх.	Во фрак.	Исх.	Во фрак.	Исх.	Во фрак.	Исх.	Во фрак.
РЗЭ	256*	25,2**	212	12,2	396	46,1	188,4	28,8	54,4	1,2
Y	96	5,7	84	4,2	144	10	58	5,2	21,4	—
Ce	204	30,6	152	15,2	332	46,5	159,8	30,4	34,8	0,7
Zr	72	0,72	64	5,1	156	18,7	46,4	0,9	18,7	0,2
Hf	ПО	—	8	4,6	12	8,6	1,7	0,017	0,58	—
Cs	1,2	0,5	ПО	—	4	4	1,7	0,017	0,4	—
W	8	—	12	—	12	—	2,6	—	2,6	—
V	520	15,6	440	8,8	600	24	187,5	0,1	89,3	5,3
U	200	—	232	—	248	—	87,5	—	75,9	1,5
Mo	188		212	—	208	—	7	—	72,3	—

$$*q_{исх} = Q \cdot C_{исх}$$

где $q_{исх}$ – количество элемента в исходной пробе

Q - годовой водосброс рек

$C_{исх}$ - исходная концентрация элемента

$$**q_{фр} = q_{исх} \cdot n$$

n – процентное содержание элемента во фракциях (10 – 1 мкм), определяется по гистограмме.

Сравнивая все пять проб, можно сказать, что наиболее загрязненной является проба Обь «№5».

В водах реки Оби до слияния с Иртышем редкоземельные элементы присутствуют скорее всего в растворимом, а не в твердом виде.

Редкоземельные элементы в твердом виде появляются в Иртыше «№1» и в

точке «№3» после слияния Оби и Иртыша, в точке Обь «№5», здесь также в крупноразмерных фракциях появляются цирконий и гафний.

Объяснить присутствие редкоземельных элементов в виде твердых частиц можно тем, что правый берег Иртыша и Оби после слияния заболочен, и по геологическим данным содержит ледниковые отложения под болотистой почвой. Поэтому водосбор с левого берега может служить источником микро- и наночастиц, содержащих редкие и рассеянные элементы.

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

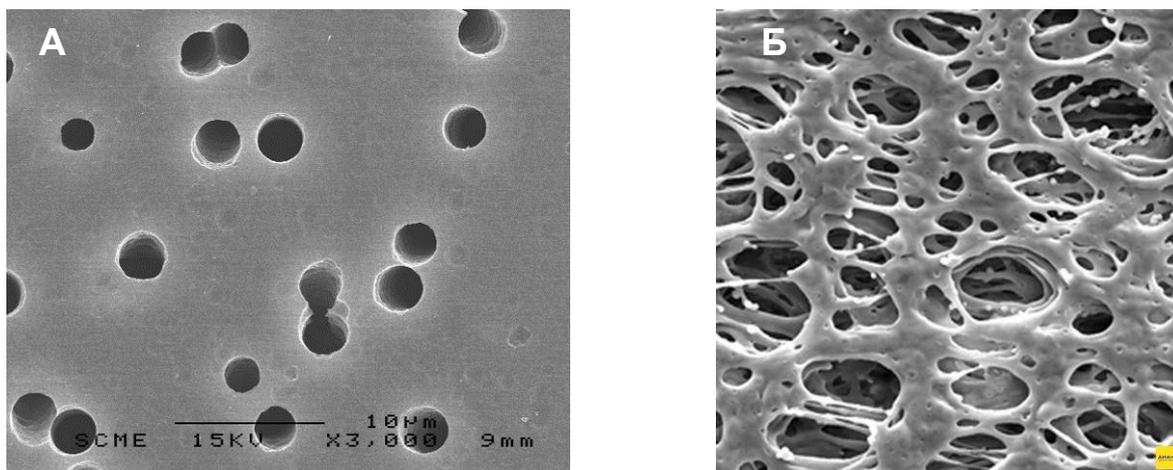


Рис.4.33. Микрофотографии трековой (А) и полисульфоновой (Б) мембран.

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.

Таблица 4.12.

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

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 к Главе 4.

1. Для усиления прочностных характеристик трековых мембран, особенно высокопористых предложено, использовать армирование с подложками из нетканых материалов (полипропилена, полиэтилентерефталата).
2. Армированные трековые мембраны впервые применены при фракционировании природных вод, в частности для изучения распределения металлов между частицами различного размера, в природных водах.
3. Разработанные мембраны использованы для пробоотбора и пробоподготовки при определении состава вод рек Волги, Иртыша и Оби, а также питьевой воды г. Дубна методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Показано, что формы существования металлов в водах рек Обь и Иртыш значительно различаются.
4. Сравнение разработанных мембран с известными (фирма Millipore) при анализе реальных образцов показало, что они могут быть использованы при анализе сложных по составу образцов, но при этом обладают высокой селективностью и имеют регулярную структуру пор.

5. 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.

6. Список литературы

1. Shkinev V.M., Fedorova O.M., Spivakov B.Y., Mattusch J., Wennrich R., Lohse M. Speciation of metals associated with natural water components by on-line membrane fractionation combined with inductively couple plasma atomic emission and mass spectrometries // *Anal. chim. acta*. 1996. Vol. 327,
2. Liua R., Leada J.R., Zhangb H. Combining cross flow ultrafiltration and diffusion gradients in thin-films approaches to determine trace metal speciation in freshwaters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 109, P. 14.
3. Particulates in water: Characterization, fates, effects and removal. Kavanaugh M.C., Lechie J.O. American Chemical Society, Washington D.C., 1980. 401 pp.
4. Duffy S.J., Hay G.W., Micklethwaite R.K., Vanloon G.W. Distribution and classification of metal species in soil leachates // *Science of The Total Environment*. 1989. Vol. 87-88, P. 189.
5. Muñoz M.S., Rodríguez C.M., Rudnikasa A.G., Rizo O.D., Martínez-Santosb M., Ruiz-Romerab E., Fagundo Castilloc J.R., Pérez-Gramatgesd A., Martínez-Villegase N.V., Padillaf D.B., Díazg R.H., González-Hernández P. Physicochemical characterization, elemental speciation and hydrogeochemical modeling of river and peloid sediments used for therapeutic uses // *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 104, P. 36.
6. Zhanga J., Gao X. Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distributions, sources and contamination assessment // *Marine Pollution Bulletin*. 2015. Vol. 98, N 1-2. P. 320.
7. Шкинев В.М., Джераян Т.Г., Карандашев В.К., Аракчаа К.Д., Спиваков Б.Я. Мембранная фильтрация для непрерывного фракционирования частиц и макромолекул. Распределение компонентов вод лечебных источников – аржаанов // *Журн. аналит. хим.* 2000. Т. 55, С. 153.
8. 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. Vol. 1,
9. Шкинев В.М., Джераян Т.Г., Гомолицкий В.Н., Спиваков В.Я. Аналитическое мембранное оборудование для непрерывного фракционирования частиц и макромолекул // *Наука – производству*. 1998. Т. 4,
10. Shkinev V.M. On-line, multi-stage membrane systems for separating natural-water components and suspended solid materials // *Membrane Technology*. 2001. Vol. 134, P. 8.
11. 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, С. 363.
12. Широнос В.Г. Решение проблемы обеспечения населения России

- питьевой водой высшего качества // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2009. Т. 2, С. 54.
13. Первов А.Г., Ефремов Р.В., Андрианов А.П., Макаров Р.И. Оптимизация использования процесса нанофильтрации при подготовке воды питьевого качества // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2004. Т. 3 (23), С. 3.
 14. Волчек К.А., Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н. Комбинированные мембранные процессы очистки и переработки воды // Химическая Промышленность Сегодня. 2010. Т. 7, С. 43.
 15. Богатырева И.А., Недачин А.Е., Жданов Г.С. Использование трековых мембран при санитарно-бактериологическом анализе воды // Водоснабжение и Санитарная Техника. 2007. Т. 5, С. 17.
 16. Архипова Е.Е., Домнин К.В., Стеблевский В.И., Шибяева О.А., Гусев Е.Е., Герасимов М.М., Смирнов А.Д., Талалаев С.А. Апробация мембранной ультрафильтрации в технологии очистки воды р. Амур // Вода и Экология: Проблемы и Решения. 2005. Т. 4, С. 40.
 17. Алексеева Л.И., Моржухина С.В., Шабяева А.А. Оценка уровня загрязненности реки Волга в районе водозабора г.Дубна // Труды университета «Дубна»: Экология и науки о Земле: Сб.ст.- Дубна: Международный университет природы, общества и человека «Дубна». 2004. Т. 1, С. 49.
 18. Vertommen M.A.M.E., Cornelissen H.-J.L., Dietz C.H.J.T., Hoogenboom R., Kemmere M.F., Keurentjes J.T.F. Pore-covered thermoresponsive membranes for repeated on-demand drug release // J.Membrane Science. 2008. Vol. 322, P. 243.
 19. Fernández-Barberoa A., Suáreza I.J., Sierra-Martína B., Fernández-Nievesb A., Javier de las Nievesa F., Marquezc M., Rubio-Retamaf J., López-Cabarcosf E. Gels and microgels for nanotechnological applications // Adv. Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 147-148, P. 88.
 20. Fernandes L.L., Nayak G.N. Characterizing metal levels and their speciation in intertidal sediments along Mumbai coast, India // Marine Pollution Bulletin. 2014. Vol. 79, N 1-2. P. 371.
 21. Bessbousse H., Zran N., Fauléau J., Godin B., Lemée V., Wade T., Clochard M.-C. Poly (4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water // Radiation Physics and Chemistry. 2016. Vol. 118, P. 48-54.
 22. Thamaraiselvan C., Lerman S., Weinfeld-Cohen K., Dosoretz C.G. Characterization of a support-free carbon nanotube-microporous membrane for water and wastewater filtration // Separation and Purification Technology. 2018. Vol. 202, P. 1-8.
 23. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. М.: Недра, 1996. с.
 24. Эдельштейн К.К. Водохранилища России: экологические проблемы, пути их решения. М.: М.: ГЕОС, 1998. с.
 25. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 286 с.

26. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кашеева Т.Я. Аналитическая химия редких элементов. М.: Наука, 1988. 112 с.
27. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод // Химия и технол. воды. 1990. Т. 12, С. 979.
28. Spivakov B.Y., Shkinev V.M., Geckeler K.E. Separation and Preconcentration of Trace-Elements and Their Physicochemical Forms in Aqueous-Media Using Inert Solid Membranes // Pure and Applied Chemistry. 1994. Vol. 66, N 3. P. 631.
29. Burba P., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. On-line fractionation and characterization of aquatic humic substances by means of sequential-stage ultrafiltration // Fresenius' J. Anal. Chem. 1995. Vol. 351, P. 74.
30. Wennrich R., Mattusch J., Morgenstern P., Dzherayan T.G., Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Size and phase fractionation of water components by membrane filtration // Fresenius' J. Anal. Chem. 1997. Vol. 359, P. 161.
31. Burba P., Gecheler K.E., Mattusch J., Wennirich R., Spivakov V.M., Shkinev V.M. On-line multi-stage membrane filtration devices optimized for analytical separation of microparticles and dissolved macromolecules // Intern. Labmate. 1997. Vol. 24, P. 234.
32. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. 272 с.
33. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 252 с.
34. Мулдер М. Ведение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
35. Дытнерский Ю.И., Дмитриев А.А., Мчедлишвили Б.В., Потокин И.И. Изучение пористой структуры и селективных свойств мембран, полученных методом плазменной полимеризации в тлеющем разряде // Коллоида. журн. 1982. Т. 6, С. 1166.
36. Волков В.В., Мчедлишвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2008. Vol. 3, N 11-12. P. 67.
37. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. с.
38. Поздеева М.Г., Рябухова Т.О., Окишева Н.А. Влияние модификаторов на адсорбционные характеристики ацетатцеллюлозных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Vol. 13, N 4. P. 462.
39. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Клупфель А. Изучение процессов ультра и нанофильтрации коллоидных растворов железа // Известия Томского политехнического университета. 2011. Vol. 318, N 3. P. 27.
40. Pat. № 3303085 USA / Price P.V., Walker R.M. 1962
41. Флеров Г.Н., Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И., Оганесян Р.Ц. Использование ускорителей тяжелых ионов для изготовления ядерных мембран // Атомная энергия. 1989. Т. 67, С. 274.
42. Мчедлишвили Б.В., Флеров Г.Н. Ядерные фильтры: новый класс микрофильтрационных мембран в прецизионном разделении коллоидных

- растворов // Жур. ВХО им. Д.И. Менделеева. 1987. Т. 32, С. 641.
43. Волков А.В., Паращук В.В., Кузнецов Ю.П., Кононова С.В., Дмитриев Д.В., Трусов Л.И., Волков В.В. Мембраны на основе поли(дифенилоксидамино-N-фенилфтальимид)а для нанофильтрации органических сред // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2006. Т. 3(31), С. 14.
 44. Кудояров М.Ф., Возняковский А.П., Басин Б.Я. Трековые мембраны: получение, применение в медицине и биологии и перспективы // Российские Нанотехнологии. 2007. Т. 9-10, С. 90.
 45. Виленский А.И., Березкин В.В., Соболев В.Д., Саббатковский К.Г., Кочнев Ю.К., Власов С.В., Флид В.Р., Васильев А.Б., Колесников А.Ю., Медведев В.В., Мchedlishvili Б.В. Формирование пор в полиимиде, облученном высокоэнергетическими ионами, и изучение свойств полученных мембран // Коллоидный Журнал. 2009. Т. 55, С. 153.
 46. Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В., Мchedlishvili Б.В., Апель П.Ю., Орелович О.Л., Олейников В.А., Простякова А.И., Хохлова Т.Д. Асимметричные трековые мембраны: поверхностные и эксплуатационные свойства // Мембраны. 2008. Т. 4, С. 3.
 47. Волков В.В., Мchedlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии // Российские Нанотехнологии. 2008. Vol. 11-12, P. 67.
 48. **Trofimov D.A.**, Shkinev V.M., Spivakov V.Y., 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. Vol. 326, P. 265.
 49. Авт. Изобр. А.С. № 1582601 СССР / Апель П.Ю., Дидык А.Ю., Кузнецов В.И. 1988
 50. Апель П.Ю. Т. 6. 1994. 80 с.
 51. Пат. №2235583 Рос. Федерация. / Жданов Г.С., Красавина Т.А., Митрофанова Н.В., Мchedlishvili Б.В., Нечаев А.Н., Туманов А.А., Фурсов Б.И. 2004
 52. Пат. № 2039587 Рос. Федерация. / Кравец Л.И., Апель П.Ю., Алтынов В.А. 1995
 53. Пат. № 2325944 Рос. Федерация. / Апель П.Ю., Жданов Г.С., Березкин В.В., Васильев А.Б., Красавина Т.А., Миняйло Л.В., Мchedlishvili Б.В., Туманов А.А., Фурсов Б.И. 2008
 54. Spohr R., Zet C., Fischer B.E., Kiesewetter H., Apel P., Gunko I., Ohgai T., Westerberg L. Controlled fabrication of ion track nanowires and channels // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 2010. Vol. 268, P. 676.
 55. Flerov G.N., Apel P.Y., Kuznetsov V.I., Samoiloa L.I., Shestakov V.D., Shirkova V.V., Shtanko N.I., Soboleva T.I., Vorobiev E.D., Zhitariuk N.I. Novel types of nuclear track membranes // Prepr. JINR. 1989. Vol. 18, P. 723.
 56. Kuznetsov V.I., Kuznetsov L.V., Shestakov V.D. Track membranes with optimized structure (TMOS) // Radiat. Meas. 1995. Vol. 25, P. 735.

57. Флейшер Р.Л., Прайс П.В., Уокер Р.М. Треки заряженных частиц в твердых телах. Т. 2. М.: Энергоиздат, 1981. 115 с.
58. Бомко В.А., Бурбан А.Ф., Воробьева И.В., Дьяченко А.Ф., Дубнюк С.Н., Егоров А.М., Журавлев В.Г., Заботин А.В., Зайцев Б.В., Зинченко Б.Н., Кравченко А.И., Кобец А.Ф., Лесных М.С., Мисюра В.И., Павлий К.В., Решетников В.Н. Получение трековых мембран с ультрамалыми порами на харьковском линейном ускорителе тяжелых ионов ЛУМЗИ // Problems Of Atomic Science And Technology. 2008. Т. 5, С. 179.
59. Мchedlishvili B.V., Bereskin V.V., Vasильev A.B., Vilenский A.I., Zagorskiy D.L., Miterov A.M., Oleynikov V.A. Проблемы и перспективы развития технологии наномембран // Кристаллография. 2006. Т. 51, С. 906.
60. Энциклопедия полимеров. Т. 2-3. М.: Советская энциклопедия, 1977. с.
61. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. 345 с.
62. Leea H.J., Yasukawaa T., Suzukia M., Takib Y., Tanakab A., Kameyamab M., Shikua H., Matsue T. Rapid fabrication of nanoparticles array on polycarbonate membrane based on positive dielectrophoresis // Sensors and Actuators B: Chemical. 2008. Vol. 131, N 2. P. 424.
63. Hacarlioglua P., Toppareb L., Yilmaz L. Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes // Journal of Membrane Science. 2003. Vol. 225, N 1-2. P. 51.
64. Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R. Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations // Journal of Membrane Science. 1989. Vol. 42, N 1-2. P. 69.
65. Виленский А.И., Олейников В.А., Мchedlishvili B.V., Васильев А.Б., Апель П.Ю. Структурные изменения в полиэтилентерефталате при производстве ядерных мембран // Химия высоких энергий. 1992. Т. 26, С. 59.
66. Пат. № 2056150 Рос. Федерация. / Апель П.Ю., Кравец Л.И. 1996
67. Бессонов М.И. Полиимиды новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. с.
68. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Соколова С.А., Дьяконова О.В., Фалалеев А.В. Анализструктуры и состава полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот // Сорбционные и хроматографические процессы 2014. Vol. 14, N 1. P. 111.
69. Виленский А.И., Олейников В.А., Маков Н.Г., Мchedlishvili B.V., Донцова Э.П. Полиимидные трековые мембраны для ультрафильтрации и микрофильтрации // Высокомолек. Соед. 1994. Т. 36, С. 475.
70. Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. М.: Мир, 1982. 126 с.
71. Нечаев А.Н., Апель П.Ю., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Н., Первов Н.В., **Трофимов Д.А.**, Сергеев А.В., Мchedlishvili B.V. Высокопроизводительные трековые ультрафильтрационные мембраны //

- Критические технологии. Мембраны. 2003. Т. 4(20), С. 18.
72. Nazmov V.P., Pindyurin V.F., Mishnev S.I., Yakovleva E.N. Influence of irradiation of poly-(ethylene terephthalate) films with X-rays upon the rate of dissolution in alkali water solution // Nucl. Instr. And Meth. 2001. Vol. 173, P. 311.
 73. Khokhlova T.D., Dzyubenko V.G., Berezkin V.V., Bon A.I., Pervov N.V., Shishova I.I., Dubyaga V.P., Mchedlishvili B.V. Adsorption and Surface Properties of Vladipor Cellulose Acetate and Polysulfonamide Membranes // Colloid Journal. 2005. Vol. 67, P. 760.
 74. Черкасов А.Н., Пасечник В.А. Мембраны и сорбенты в биотехнологии. Л.: Химия, 1991. с.
 75. Новиков Д.В., Ельяшевич Г.К., Лаврентьев В.К., Курындин И.С., Ан'zlovag A., Вуко'sek V. Закономерности упорядочения ламелей при формировании пористой структуры мембран из полипропилена // Физика твердого тела. 2014. Vol. 56, N 2. P. 14.
 76. Orelovich O.L., Sartowska B.A., Presz A., Apel P.Y. Analysis of channel shapes in track membranes by scanning electron microscopy // Journal of Microscopy. 2010. Vol. 237, P. 404.
 77. Gomez Alvarez-Arenas T.E., Apel P.Y., Orelovich O.L. Characterizations of ion-track membranes by non-contact ultrasonic magnitude and phase spectroscopy. // Journal of Membrane Science. 2007. Vol. 301, P. 210.
 78. Zheng Z.W., Ren L., Feng W.J., Zhai Z.C., Wang Y.J. Surface characterization of polyethylene terephthalate films treated by ammonia low-temperature plasma // Appl. Surf. Stud. 2012. Vol. 258, N 18. P. 7207.
 79. Belkova A.A., Sergeeva A.I., Apel P.Y., Beklemishev M.K. Diffusion of aniline through a polyethylene terephthalate track-etched membrane // Journal of Membrane Science. 2009. Vol. 330, P. 145.
 80. Johnson D.J., Oatley-Radcliffe D.L., Hilal N. State of the artre view on membrane surface characterisation: Visualisation, verification and quantification of membrane properties // Desalination. 2018. Vol. 434, P. 12-36.
 81. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. М.: Мир, 1991. с.
 82. Zagorskii D.L., Berezkin V.V., Vilenskii A.I., Tsyganova T.V., Mchedlishvili B.V. Electron microscopy of track membranes of polyimide and polymethylmethacrylate // Journal of surface investigation. 2001. Vol. 16, P. 315.
 83. Анисимов С.И., Анисимова С.Ю., Балдин А.А., Балдина Э.Г., Лузанов В.А., Денисенко О.О. Ультрафильтрация растворов производных целлюлозы для медицинских приложений с использованием трековых мембран // Медицинская Техника. 2010. Т. 4, С. 12.
 84. Хванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: ЁЁ Медиа, 2012. с.
 85. Катасонова О.Н., Федотов П.С. Методы проточного фракционирования микрочастиц: перспективы и области применения // Журнал Аналитической Химии. 2009. Vol. 64, N 3. P. 228-242.

86. Брок Т. Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987. 462 с.
87. Derjaguin B.V., Churaev N.V., Martynov G.A. The theory of the reverse osmosis separation of solutions using fine-porous membranes // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1980. Vol. 75, P. 419.
88. Кавицкая А.А., Атаманенко И.Д., Бильдюкевич А.В., Клименко Н.А. Разделительные характеристики и состояние воды в ультрафильтрационных заряженных мембранах, модифицированных анионными ПАВ // *Химия и технология воды*. 2008. Т. 30, С. 192.
89. Березкин В.В., Нечаев А.Н., Мchedlishvili Б.В. Трековые мембраны как модельная пористая система для исследования механизма разделения многокомпонентных водных растворов электролитов // *Коллоидн. журн.* 1995. Т. 57, С. 599.
90. Berezkin V.V., Kiseleva O.A., Mchedlishvili B.V., Sobolev V.D. Electrical conductivity of KCl solutions in pores of track-etched polymer membranes // *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52, P. 636.
91. Власов С.В., Кочнев Ю.К., Виленский А.И., Бедин С.А., Мchedlishvili Б.В. Влияние ориентации пленок пэтф, облученных ускоренными ионами, на структуру полимера и форму пор трековых мембран // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2010. Т. 6, С. 45.
92. Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mitrofanova N.V. Electrosurface and Ion-Selective Properties of Track-Etched Nanofilters: The Effect of Polyvalent Metal Adsorption // *Colloid Journal*. 2003. Vol. 65, P. 279.
93. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. Киев: Наукова думка, 1989. с.
94. Ultrafiltration, membranes and application., ed. Cooper. A. 1980, N.Y.: Plenum Press. 705.
95. Гусаров Д.А. Способы очистки биофармацевтических белков от эндотоксинов клеточной стенки // *Биофармацевтический журнал*. 2009. Vol. 1, P. 10.
96. Лобасенко Б.А., Семенов А.Г. Математическая модель ультрафильтрации с учетом гелеобразования в условиях периодической очистки мембраны // *Техника и технология пищевых производств*. 2010. Т. 18, С. 21.
97. Belkova A.A., Sergeeva A.I., Apel P.Y., Beklemishev M.K. Diffusion of aniline through a polyethylene terephthalate track-etched membrane // *Journal of Membrane Science*. 2009. Vol. 330, N 1. P. 145-155.
98. Черкасов А.Н. Экспресс-анализ структуры ультрафильтрационных мембран в ходе их разработки // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. 2002. Т. 14, С. 3.
99. Zhang D.Y., Hao Q., Liu J., Shi Y.S., Zhu J., Su L., Wang Y. Antifouling polyimide membrane with grafted silver nanoparticles and zwitterion // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 192, P. 230-239.
100. **Трофимов Д.А.**, Данилова Т.В., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Мchedlishvili Б.В. Плазменная модификация трековых мембран N-изопропилакриламидом // *Серия. Критические технологии. Мембраны*. 2009. Т. 3(43), С. 9.

101. Хатайбе Е.В., Нечаев А.Н., Трусов Л.И., Свитцов А.А., Пензин Р.А., Черкасов А.Н., Полоцкий А.Е. Металлокерамические мембраны: структура и свойства. I. структурно-селективные и поверхностные свойства ультрафильтрационных мембран // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2002. Т. 16, С. 3.
102. Макаров Д.А., Малышев В.В., Кононова С.В. Мембранные технологии в медицине и экологии // Гиена и Санитария. 2010. Т. 6, С. 12.
103. Дудукалов С.Г., Баблюк Г.П., Дорофеев Е.Е. Опыт применения дискретного и мембранного плазмафереза при синдроме эндогенной интоксикации у новорожденных // Дальневосточный Медицинский Журнал. 2008. Т. 2, С. 69.
104. Фатиянц Е.Х., Березкин В.В., Каграманов Г.Г. Методы модификации трековых мембран для разделения биологических объектов // Мембраны и Мембранные Технологии. 2013. Т. 3, С. 38.
105. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Горячева Т.А. Структура и электрохимические свойства трековых мембран, модифицированных в плазме тетрафторэтана // Мембраны и Мембранные Технологии. 2011. Т. 1, С. 126.
106. Tanny G.V. Dynamic membranes in ultrafiltration and reverse osmosis. // *Sepr. and Purif. Meth.* 1978. Vol. 7, P. 277.
107. Журиков В.А. Фильтрование. М.: Химия, 1980. 398 с.
108. Старое В.М., Горбатюк В.И. Послойное формирование динамических мембран // Химия и технология воды. 1983.
109. Lazea A., Kravets L.I., Albu B., Ghica C., Dinescu G. Modification of polyester track membranes by plasma treatments // *Surface & Coatings Technology.* 2005. Vol. 200, P. 529.
110. Кравец Л.И., Дмитриев С.Н., Гильман А.Б. Модификация свойств полимерных мембран под воздействием низкотемпературной плазмы // *Химия Высоких Энергий.* 2009. Vol. 43, P. 181.
111. Митрофанов А.В., Карбань О.В., Сугоняко А., Любомска М. Исследование поверхности пленок из полиэтилентерефталата, модифицированных вакуумно-ультрафиолетовым облучением на воздухе // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования.* 2009. Т. 7, С. 30.
112. Jasso-Gastinel C.F., Kenny J.M. *Modification of Polymer Properties.* William Andrew, 2016. pp.
113. Кравец Л.И., Гильман А.Б. Модифицирование трековых мембран с использованием низкотемпературной плазмы // *Известия Высших учебных заведений. Серия. химия и химическая технология.* 2018. Vol. 61, N 4-5. P. 4-30.
114. Scott K. *Membrane materials, preparation and characterisation.* Scott K. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 187-269 с.
115. Dahi A., Fatyeyeva K., Langevin D., Chappey C., Poncin-Epaillard F., Marais S. Effect of cold plasma surface treatment on the properties of supported ionic liquid membranes // *Separation and Purification Technology.* 2017. Vol. 187,

- P. 127-136.
116. Kravets L., Gil'man A., Yablokov M.Y., Altynov V., Orelovitch O. Formation of composite membranes containing hydrophobic polymer layers by electron-beam sputter deposition // High Energy Chemistry. 2016. Vol. 50, N 6. P. 460-465.
 117. Korolkov I.V., Gorin Y.G., Yeszhanov A.B., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M.V. Preparation of PET track-etched membranes for membrane distillation by photo-induced graft polymerization // Materials Chemistry and Physics. 2018. Vol. 205, P. 55-63.
 118. Sergeev A.V., Khataibe E.V., Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mchedlishvili B.V., Chikhacheva I.P., Zubov V.P. Modification of the Surfaces of Polymer Films Irradiated by Heavy Ions and Nucleopore Nanofilters by XeF₂ Vapors // Colloid Journal. 2003. Vol. 65, P. 84.
 119. Beriozkin V.V., Zagorsky D.L., Nechaev A.N., Tsiganova T.V., Mitrofanova N.V., Apel P.Y., Mchedlishvili B.V. The track membrane porous structure and selective properties investigation // Radiation Measurements. 2001. Vol. 34, N 1-6. P. 593.
 120. Шатаева Л.К., Ряднова И.Ю., Нечаев А.Н., Сергеев А.В., Чихачева И.П., Мchedlishvili Б.В. Особенности смачивания и адсорбционных свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62, С. 126.
 121. 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 // Мембраны. 2000. Т. 6, С. 17.
 122. Кабанов В.Я. Радиационная химия «умных» полимеров // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34, С. 243.
 123. **Trofimov D.A.**, Shkinev V.M., Spivakov B.Y. Modification of the surface and pores of poly(ethylene terephthalate) track membranes using N-isopropylacrylamide for improvement of membrane performances // Mendeleev Commun. 2017. Vol. 27, P. 44-46.
 124. Tiwari A., Sancaktar E. Poly (N-isopropylacrylamide) grafted temperature responsive PET membranes: An ultrafast method for membrane processing using KrF excimer laser at 248nm // Journal of Membrane Science. 2018. Vol. 552, P. 357-366.
 125. He Y., Chen X., Dai F., Xu R., Yang N., Feng X., Zhao Y., Chen L. Immobilization of poly(N-acryloyl morpholine) via hydrogen-bonded interactions for improved separation and antifouling properties of poly(vinylidene fluoride) membranes // Reactive and Functional Polymers. 2018. Vol. 123, P. 80-90.
 126. Штанько Н.И., Кабанов В.Я., Апел П.Ю., Орелович О.Л., Виленский А.И., Толстихина А.Л. Свойства полимерных трековых мембран, модифицированных прививкой поли-2-метил-5-винилпиридина и поли-К-изопропилакриламида // Известия Академии наук. Сер. хим. 2000. Т. 5, С. 858.

127. Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M. Radiofrequency-discharge plasma treatment of heavy ion-irradiated poly(ethyleneterephthalate) films // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 90, P. 374.
128. Брель В.К., Пиркулиев Н.Ш., Зефиоров Н.С. Химия производных ксенона. Синтез, химические свойства // *Успехи химии*. 2001. Т. 70, С. 262.
129. Бардин В.В., Ягупольский Ю.Л. Дифторид ксенона Германа Л.С., Земскова С.М. Новосибирск: Наука, 1987. 63 с.
130. Shue F., Clarotti G., Sledz J., Mas A., Geckeler K.E., Gopel W., Orsetti A. Possibilities offered by plasma modification and polymerization to enhance the bio- and hemocompatibility of polyester membranes // *Makromol. Chem.* 1993. Vol. 73, P. 217.
131. Gomathi N., Mishra D., Maiti T.K., Neogi S. Enhanced cell adhesion to helium plasma treated polypropylene // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2009. Vol. 23, N 13-14. P. 1861.
132. Inbakumar S., Anukaliani A. Surface effects by glow discharge plasma on surface properties of polyvinyl alcohol film // *Composite Interfaces*. 2012. Vol. 19, N 3-4. P. 209.
133. Filippova E., Calanda N., Pichugin V., Aleinik A., Guriev A., Belousov M. Sterilization of Polyethylene Terephthalate Track Membranes Using Low-temperature Atmospheric-pressure Plasma // *Biomedical Engineering*. 2017. Vol. 51, N 2.
134. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследований твердых поверхностей. М.: Наука, 1983. с.
135. Satulu V., Mitu B., Altynov V., Lizunov N., Kravets L., Dinescu G. Synthesis and characterization of porous composite membranes with hydrophilic/hydrophobic sides // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 630, P. 92-99.
136. Kravets L., Gilman A., Yablokov M.Y., Altynov V., Zagonenko V. Composite membranes with the hydrophobic and hydrophilic layers // *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Т. 982. № 1. - С. 012010.
137. Бреслер С.Е., Коликов В.М., Катушкина Н.М. Адсорбция белков на макропористом стекле // *Коллоидн. журн.* 1974. Т. 36, С. 748.
138. Briggs D., Seah M. *Practical surface analysis: by auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 2003. pp.
139. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. М: МГУ, 1974. 168 pp.
140. Buffle J. *Reactions in Aquatic Systems: an Analytical Approach*. Ellis Horwood Lim, John Willey and Sons: New York, 1988. pp.
141. dos Santos A., Botero W.G., Bellin I.C. Interaction between humic substances and metallic ions: a selectivity study of humic substances and their possible therapeutic application // *J. Brazilian Chem. Soc.* 2007. Vol. 18, N 4. P. 824.
142. Baek K., Yang J.W. Humic-substance-enhanced ultrafiltration for removal of heavy metals // *Sep. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40, N 1-3. P. 699.
143. Kautenburger R., Beck H.P. Complexation studies with lanthanides and humic acid analyzed by ultrafiltration and capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry // *J. Chromatography* 2007. Vol. 159, N 1-2. P. 75.

144. Pastora J., Hernández A.J. Heavy metals, salts and organic residues in old solid urban waste landfills and surface waters in their discharge areas: Determinants for restoring their impact // *Journal of Environmental Management*. 2012. Vol. 95, P. 42.
145. Trana N.H., Ngob H.H., Urasec T., Gin K.Y.-H. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes // *Bioresource Technology*. 2015. Vol. 193, P. 523.
146. Hayzouna H., Garniera C., Durrieua G., Lenoblea V., Le Poupona C., Angeletic B., Ouammoub A., Mouniera S. Organic carbon, and major and trace element dynamic and fate in a large river subjected to poorly-regulated urban and industrial pressures (Sebou River, Morocco) // *Science of The Total Environment*. 2015. Vol. 502, P. 296.
147. Tanizaki Y., Yamazaki M., Nagatsuka S. Physicochemical Speciation of Trace Elements in River Water by Means of Ultrafiltration // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1985. Vol. 58, N 10. P. 2995.
148. Novikov A.P., Shkinev V.M., Spivakov B.Y., Myasoedov B.F., Geckeler K.E., Bayer E. Separation and Preconcentration of Actinides by a Water-Soluble Oxine Polymer Using Membrane Filtration // *Radiochimica Acta*. 1989. Vol. 46, N 1. P. 35.
149. Gołdyna B., Chudzińska M., Barańkiewicz D., Celewicz-Gołdyn S. Heavy metal contents in the sediments of astatic ponds: Influence of geomorphology, hydroperiod, water chemistry and vegetation // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2015. Vol. 118, P. 103.
150. Роговая И.В. Методы оценки фракционного распределения органических веществ природных вод. мембранно-окситермографический метод // *журнал аналитической химии*. 2018. Vol. 73, N 6. P. 403-416.
151. Wu Q., Chen G.-E., Sun W.-G., Xu Z.-L., Kong Y.-F., Zheng X.-P., Xu S.-J. Bio-inspired GO-Ag/PVDF/F127 membrane with improved anti-fouling for natural organic matter (NOM) resistance // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 313, P. 450-460.
152. Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Protein fouling of modified microporous PET track-etched membranes // *Radiation Physics and Chemistry*. 2018. Vol. 151, P. 141-148.
153. Козловский А., Корольков И., Ибрагимова М., Здоровец М., Кутузов М., Шумская Е., Канюков Е. Магнитная наноструктурная система для биомедицинских применений на основе feni-нанотрубок // *Российские нанотехнологии*. 2018. Vol. 13, N 5-6. P. 118-123.
154. Пат. № 2487747 Рос. Федерация. / Шкинев В.М., Зуев Б.К., Роговая И.В., Смирнова И.П., Моржухина С.В., Данилова Т.В. 2011

7. Приложения

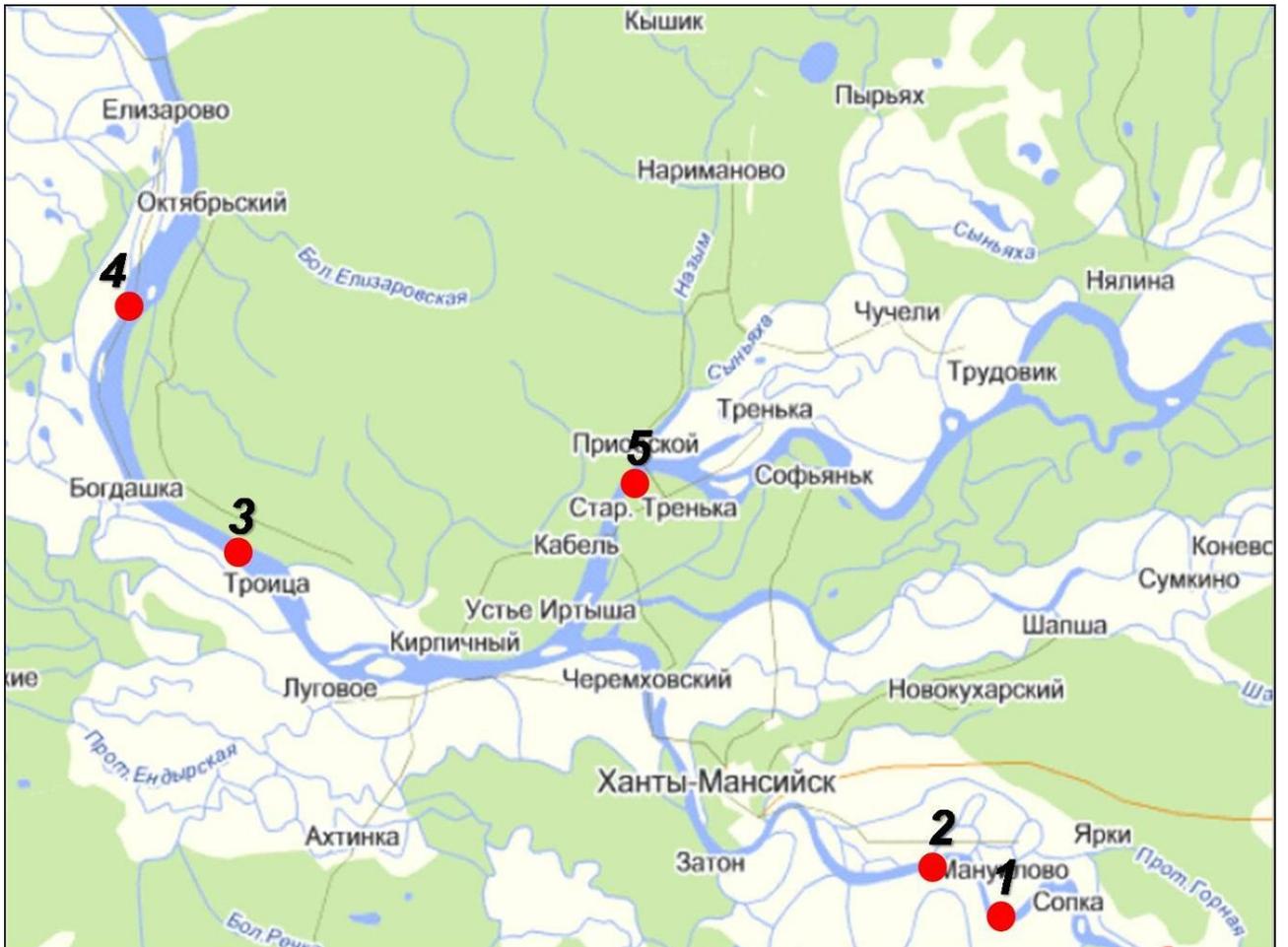


рис.7.34. Карта мест отбора проб;

1. Иртыш (левый берег), 2. Иртыш (правый берег), 3. Обь, 4. Обь, 5. Обь (правый берег)

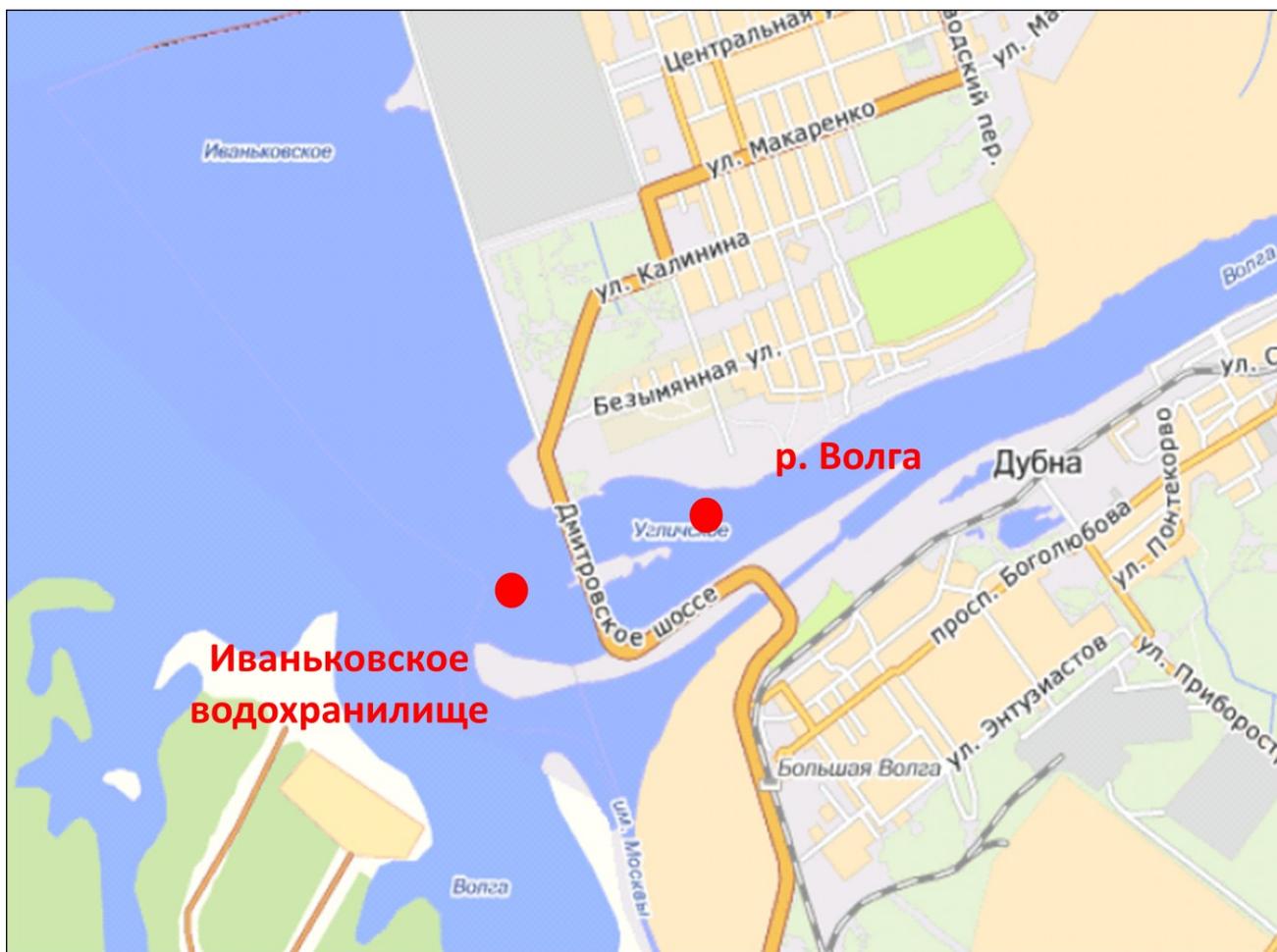


рис.7.35. Карта мест отбора проб;
Иваньковское водохранилище, р. Волга

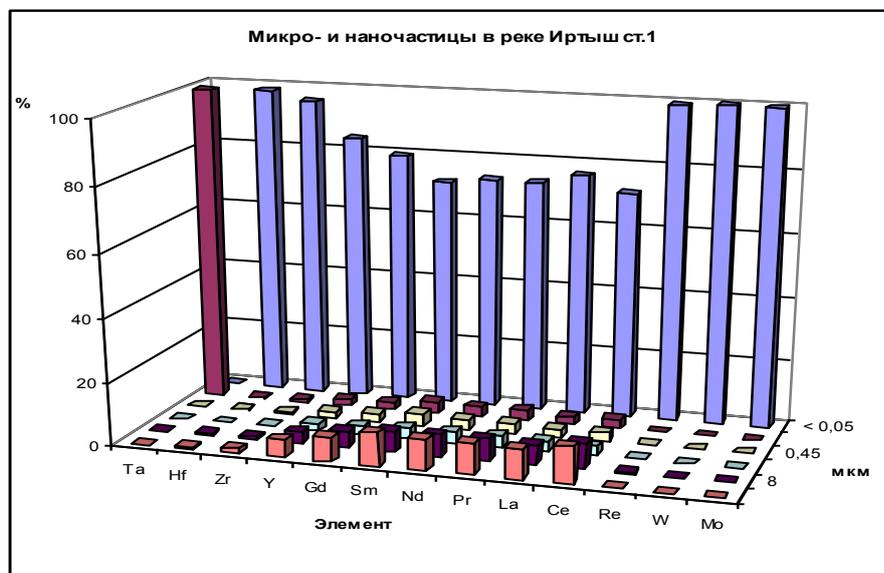
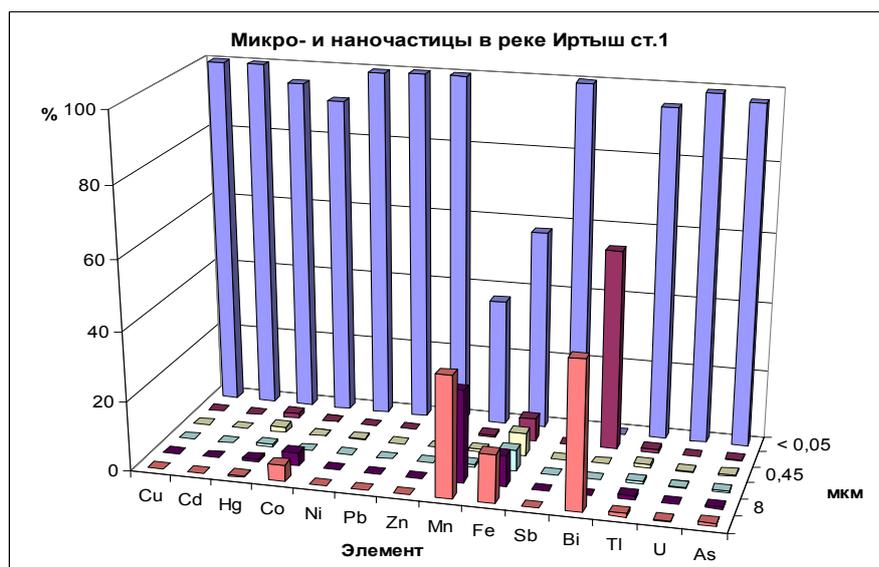
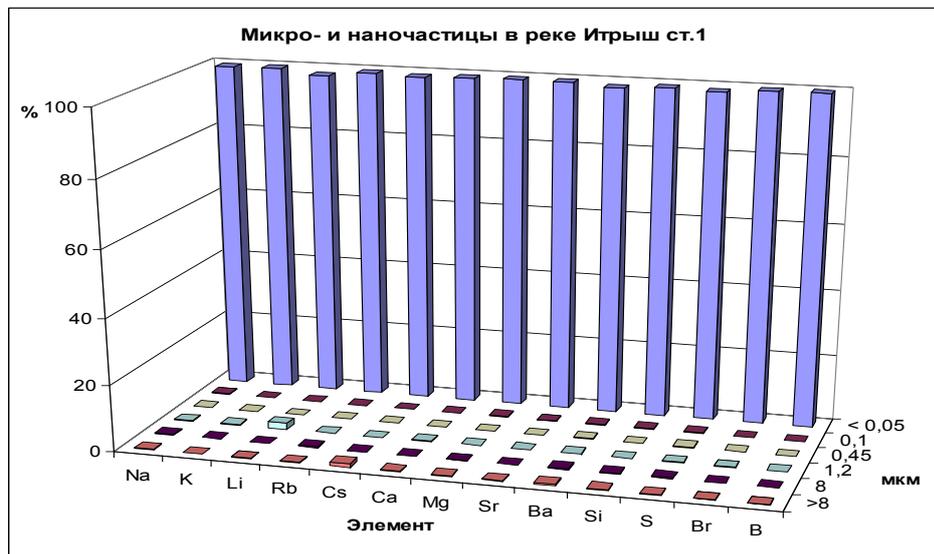


Рис. 7.36. Распределение элементов по фракциям различного размера в воде р. Иртыш ст.1.

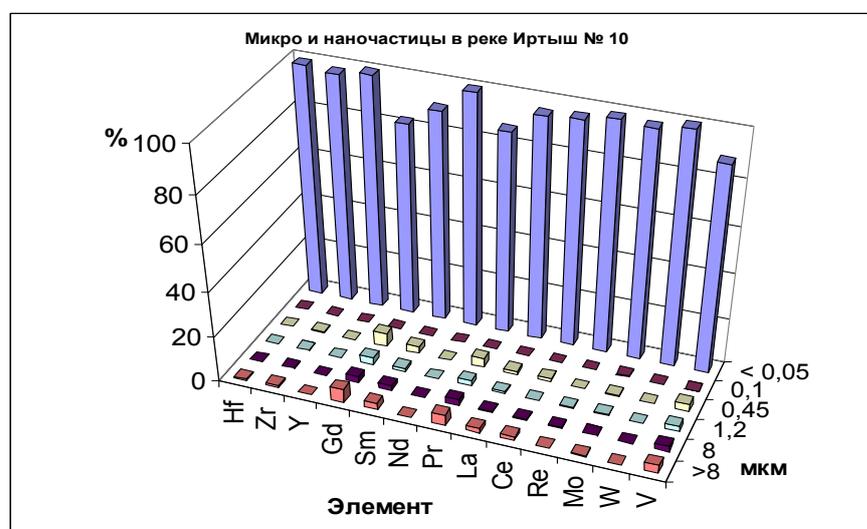
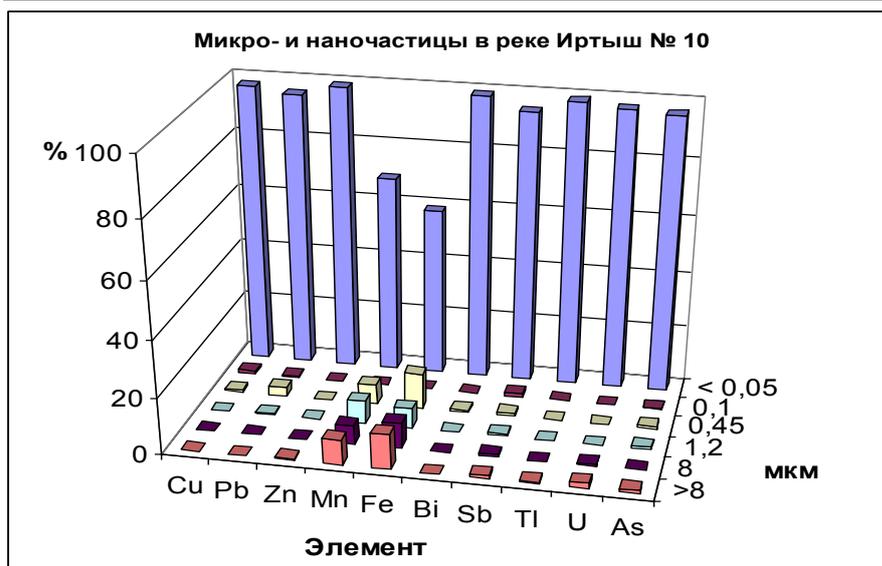
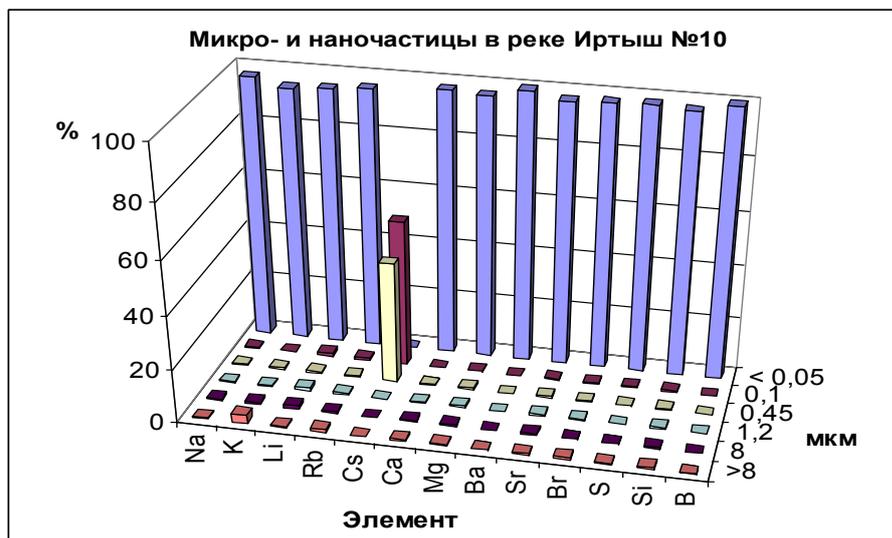


Рис. 7.37. Распределение элементов по фракциям различного размера в воде р. Иртыш № 10.

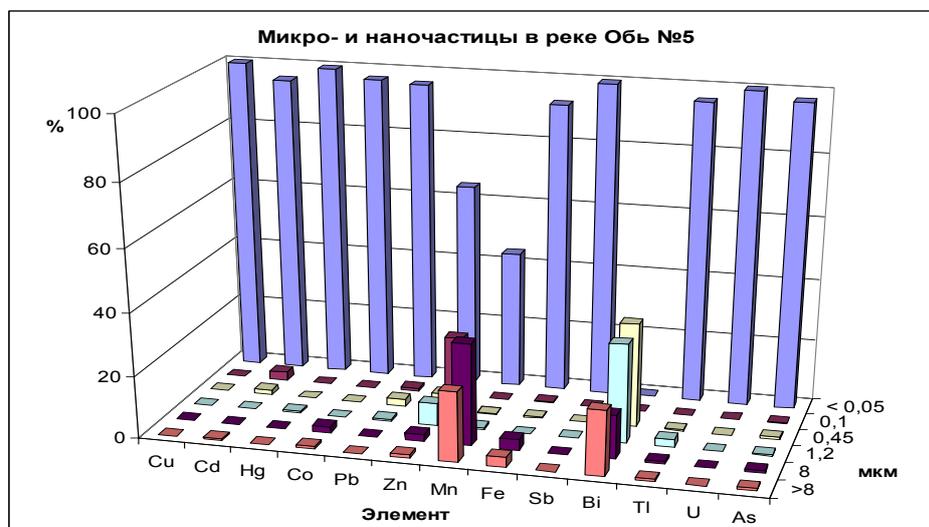
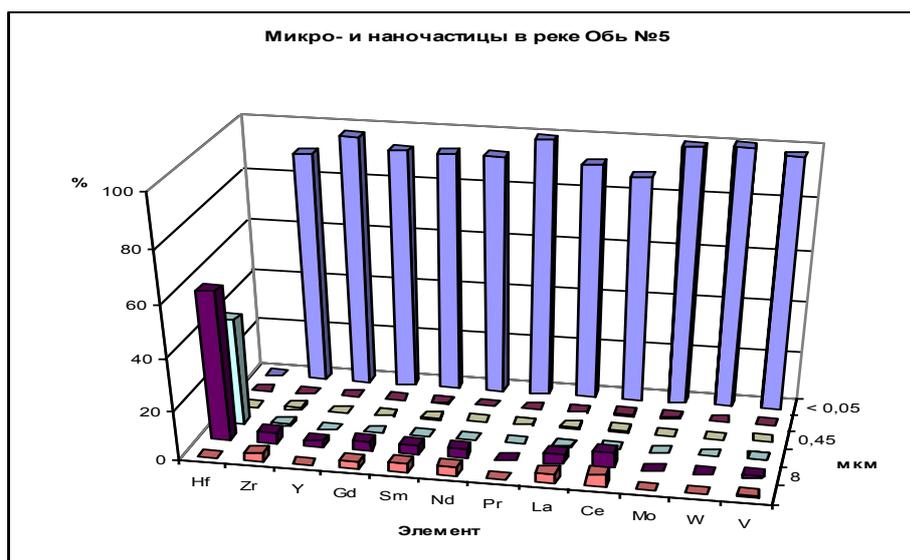
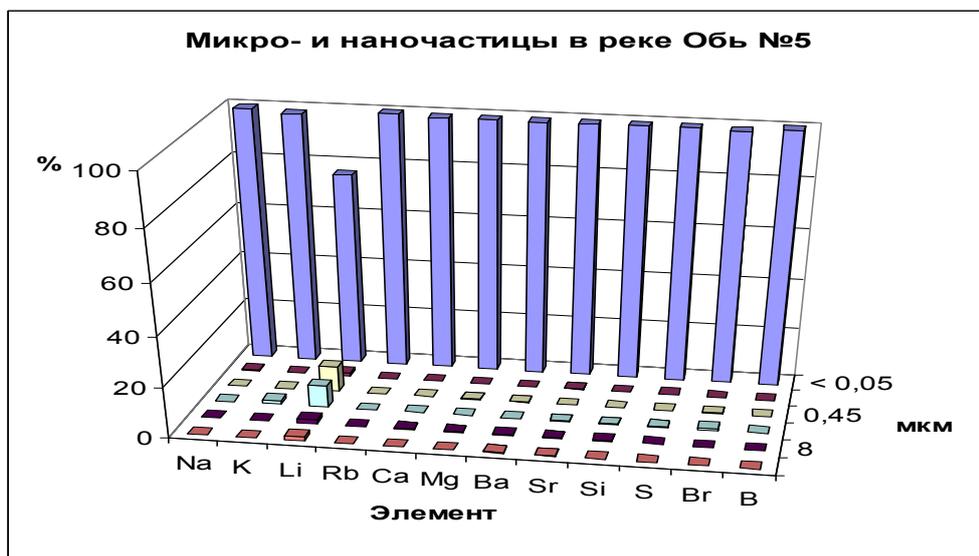


Рис.7.38. Распределение элементов по фракциям различного размера в воде р. Обь №5.

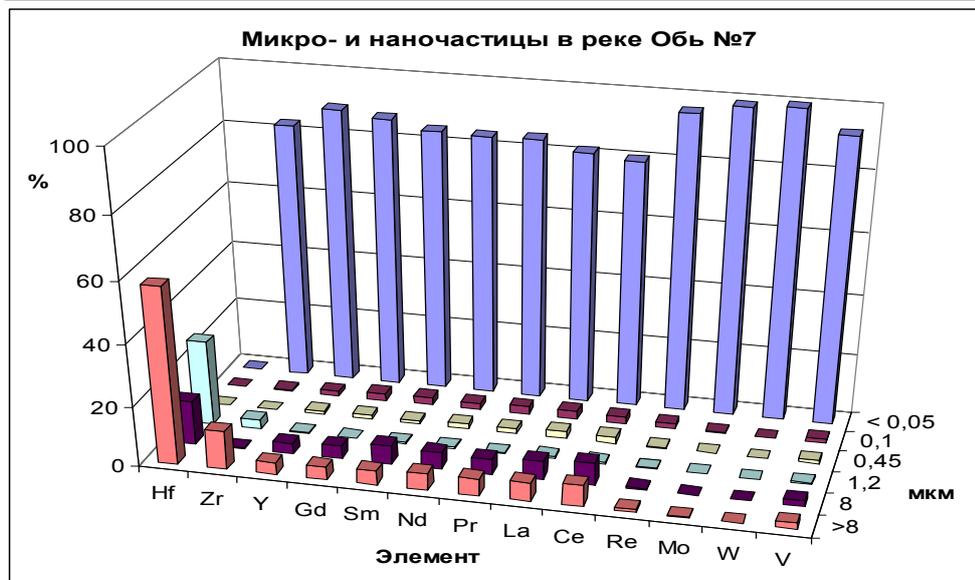
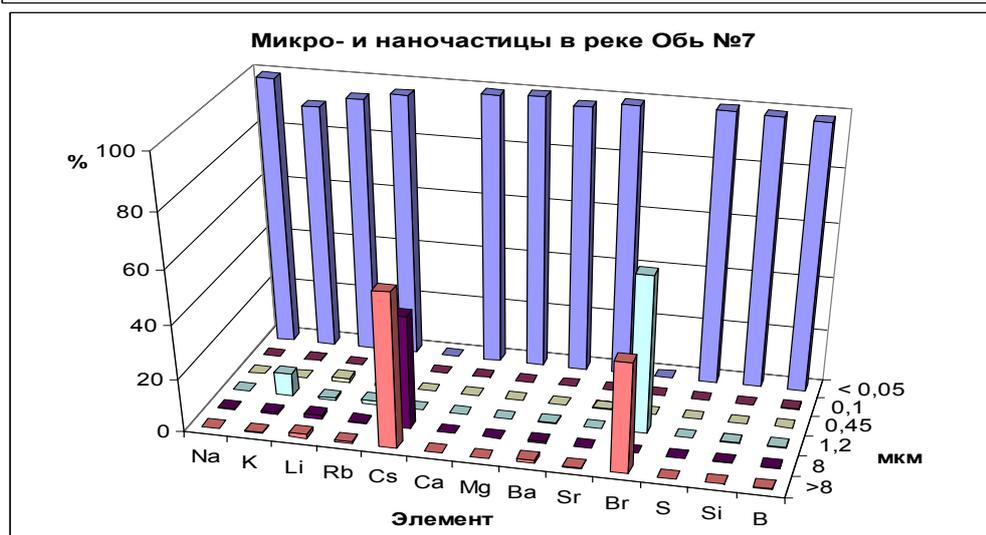
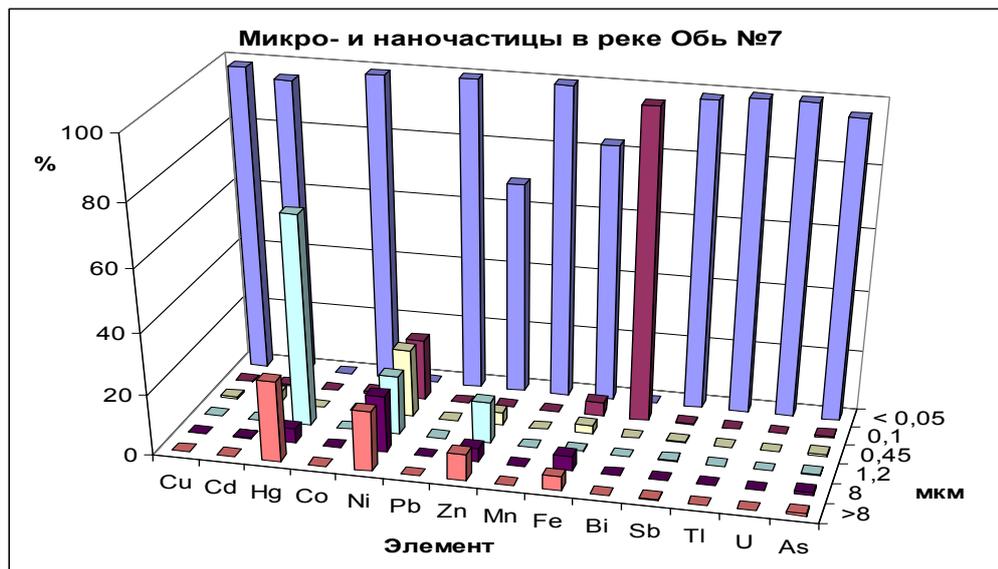


Рис. 7.39. Распределение элементов по фракциям различного размера в воде р. Обь №7.

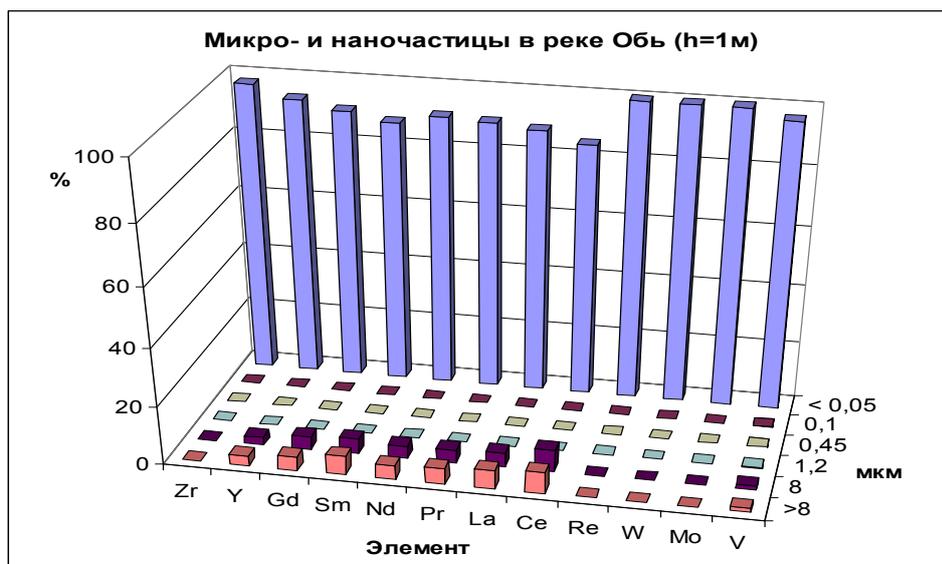
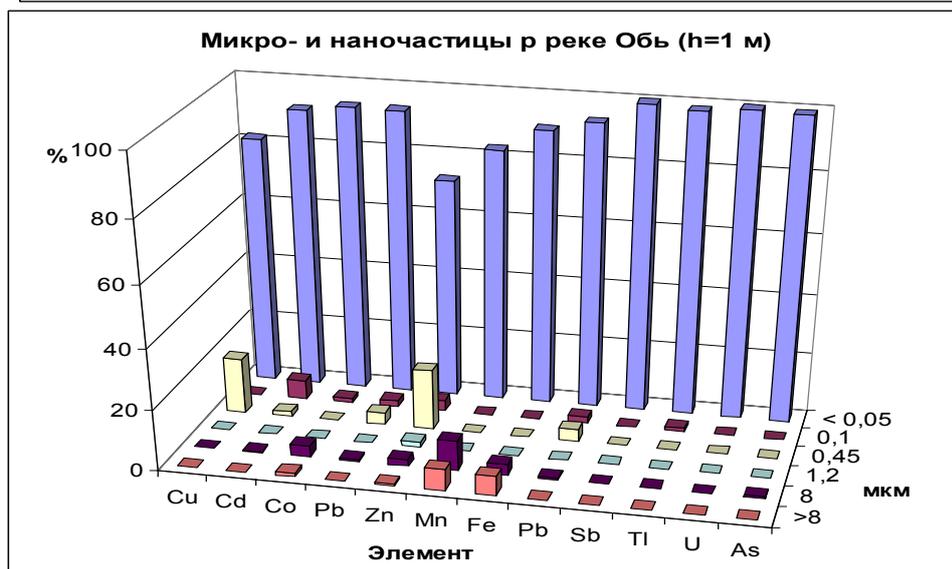
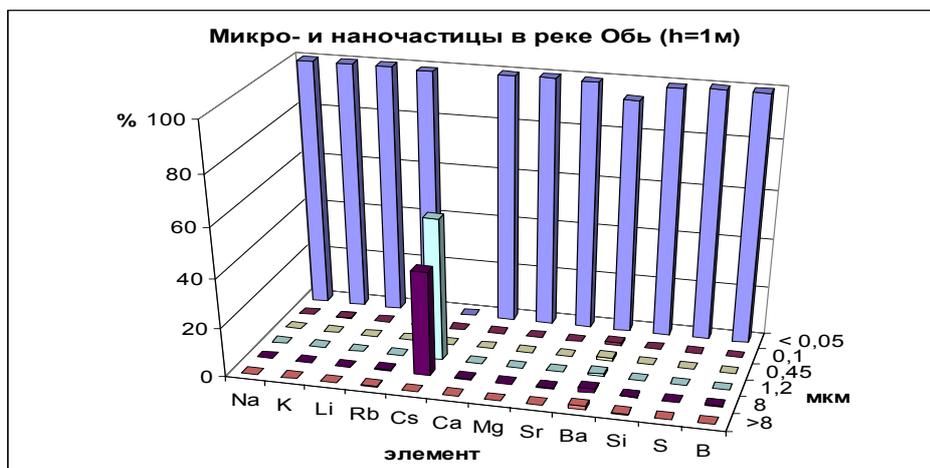


Рис. 7.40. Распределение элементов по фракциям различного размера в воде р. Обь №3.