



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081.6:544.6.076.242

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13029

Лазерно-интерферометрическое изучение механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембранны Ralex СМН с разным содержанием катионообменной смолы при сверхпределных токовых режимах

Вера Ивановна Васильева^{1✉}, Али Мунир Сауд², Эльмара Маликовна Акберова^{1,3}

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия, viv155@mail.ru[✉]

²Университет Тиширин, Латакия, Сирия

³ФГКВОУ ВПО «Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Россия

Аннотация. В работе показаны возможности метода лазерной интерферометрии для исследования особенностей переноса и механизмов транспорта нейтральной аминокислоты фенилаланина на разных стадиях концентрационной поляризации электромембранный системы. Объектами исследования являлись смешанные растворы фенилаланина (0.05 М) и хлорида натрия (0.01 М). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме с использованием экспериментальных мембран Ralex СМН (Mega a.s., Чехия) с долей сульфокатионообменной смолы в диапазоне от 45 до 70 масс.%. Была использована оригинальная установка, позволяющая визуализировать концентрационные профили и возникновение гидродинамических явлений в растворе на границе с ионообменными мембранными при одновременной регистрации вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран и анализе концентраций компонентов в вытекающих из секций электродиализатора растворах. Показано, что для всех экспериментальных катионообменных мембран при степени поляризации системы $i/i_{lim} < 2.0$ потоки аминокислоты имели традиционную для амфолита форму с экстремумом при $i/i_{lim} = 1.0$, отражающую наличие барьераного эффекта. Экспериментально и расчетным путем показано, что эффекты каталитической диссоциации воды и электроконвекции определяют особенности транспорта через катионообменную мембрану. Выявлена роль каталитической диссоциации воды за счет реакции между молекулами воды и аминокислотой, заключающаяся в подщелачивании раствора секции деминерализации и в подкислении раствора смежной секции концентрирования во всем диапазоне токов. Ограничение трансмембранных переноса аминокислоты при токах $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$ происходит из-за резкого уменьшения концентрации катионов и биполярных ионов аминокислоты вследствие каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп мембранны и значительного повышения величины pH на межфазной границе с катионообменной мембраной и в объеме секции деминерализации.

Использование мембран с варьируемым содержанием ионообменной смолы позволило выявить незначительную долю вклада сопряженного переноса аминокислоты в гидратной оболочке противоинов в диапазоне допредельных токов и с продуктами каталитической диссоциации воды при высокointенсивных токовых режимах. Установлена отрицательная корреляция между содержанием сульфокатионообменной смолы в мембране и массопереносом аминокислоты при допредельных токовых режимах электродиализа. Методом динамической лазерной интерферометрии впервые получены прямые доказательства, что основной причиной роста переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в сверхпределных токовых режимах является возникновение электроконвективного перемешивания раствора на межфазной границе. При токах $i/i_{lim} > 2.0$ выявлено установление нестабильного режима электроконвекции, проявляющегося в нестационарном колебательном характере интерференционных полос, осцилляциях потенциала и росте толщины области электроконвективных вихрей в растворе с увеличением плотности тока. В этой области токов дифференциация потоков аминокислоты через мембранны с разным содержанием смолы полностью исчезает. Методом фликкер-шумовой спектроскопии на основе анализа спектра мощности флюктуаций интерференционных полос подтверждено наличие объемного турбулентного перемешивания раствора на межфазной границе мембранны СМН с



содержанием ионообменной смолы 70 масс. %. Показано, что электроконвекция негативно влияет на процесс каталитической диссоциации воды и разрушает барьерный эффект примембранных слоев раствора с высоким значением показателя pH.

Статья посвящена памяти заслуженного деятеля науки РФ, профессора В.А. Шапошника, российского основоположника работ по визуализации явлений переноса в мембранных системах методом лазерной интерферометрии.

Ключевые слова: фенилаланин, электродиализ, гетерогенные мембранны, содержание сульфокатионообменной смолы, электроконвекция, каталитическая диссоциация воды, лазерная интерферометрия.

Благодарности: РЭМ-изображения поверхности ионообменных мембран получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

Для цитирования: Васильева В.И., Сауд А.М., Акберова Э.М. Лазерно-интерферометрическое изучение механизма переноса фенилаланина через гетерогенные мембранны Ralex CMH с разным содержанием катионообменной смолы при сверхпределных токовых режимах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 287-304. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13029>

Original article

Laser-interferometric study of the mechanism of phenylalanine transfer through heterogeneous Ralex CMH membranes with different content of cation exchange resin in the overlimiting current modes

Vera I. Vasil'eva¹✉, Ali Munir Saud², Elmara M. Akberova^{1,3}

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, viv155@mail.ru✉

²Tishreen University, Latakia, Syrian Arab Republic

³Military Educational and Scientific Centre of the Air Force “Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin”, Voronezh, Russian Federation

Abstract. The paper presents the capabilities of the laser interferometry method for studying the features of transfer and mechanisms of transport of the neutral amino acid phenylalanine at different stages of concentration polarization of the electromembrane system. The objects of the study were mixed solutions of phenylalanine (0.05 M) and sodium chloride (0.01 M). Electrodialysis was carried out in a galvanostatic mode using experimental membranes Ralex CMH (Mega a.s., Czech Republic) with a fraction of sulfonated cation exchange resin in the range from 45 to 70 wt. %. An original setup was used that allows visualization of concentration profiles and the occurrence of hydrodynamic phenomena in the solution at the boundary with ion-exchange membranes with simultaneous recording of the current-voltage characteristics (CVC) of the membranes and analysis of the concentrations of components in the solutions flowing out of the electrodialyzer compartments. It is shown that for all experimental cation-exchange membranes at the degree of polarization of the system $i/i_{lim} < 2.0$, the amino acid fluxes had a traditional form for the amphotolyte with an extremum at $i/i_{lim} = 1.0$, reflecting the presence of a barrier effect. It was shown experimentally and by calculation that the effects of catalytic water splitting and electroconvection determine the features of transport through the cation-exchange membrane. The role of catalytic water splitting due to the reaction between water molecules and amino acid, consisting in alkalization of the solution of the demineralization compartment and acidification of the solution of the adjacent concentration compartment in the entire range of currents, was revealed. The limitation of the transmembrane transfer of the amino acid at currents of $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$ occurs due to a sharp decrease in the concentration of cations and bipolar ions of the amino acid due to the catalytic water splitting and an increase in the pH value at the interface with the cation-exchange membrane and in the volume of the demineralization compartment.

The use of membranes with a variable content of ion-exchange resin made it possible to reveal an insignificant share of the contribution of the coupled amino acid transfer in the hydration shell of counterions in the range of underlimiting currents and with the products of catalytic water splitting in the high-intensity current modes. A negative correlation was found between the sulfocation-exchange resin content in the membrane and the amino acid mass transfer in the underlimiting current modes of electrodialysis. The method of dynamic laser interferometry was used for the first time to obtain direct evidence that the main reason for the increase in amino acid transfer through the sulfonated cation exchange membrane in the overlimiting current modes is the occurrence of electroconvective mixing of the solution at the interface. At currents $i/i_{lim} > 2.0$, the establishment



of an unstable electroconvection mode was revealed, manifested in a non-stationary oscillatory nature of interference bands, potential oscillations and an increase in the thickness of the region of electroconvective vortices in the solution with an increase in the current density. In this region of currents, differentiation of amino acid fluxes through membranes with different resin contents completely disappears. The presence of volumetric turbulent mixing of the solution at the interface of the CMH membrane with an ion-exchange resin content of 70 wt. % was confirmed by the flicker-noise spectroscopy method based on the analysis of the power spectrum of interference band fluctuations. It was shown that electroconvection negatively affects the process of catalytic water splitting and destroys the barrier effect of the near-membrane layers of the solution with a high pH value. The article is dedicated to the memory of Professor V.A. Shaposhnik, an Distinguished Scientist of the Russian Federation and a pioneer in the field of laser interferometry for imaging transport phenomena in membrane systems.

Keywords: phenylalanine, electrodialysis, heterogeneous membranes, sulfonated cation exchange resin content, electroconvection, catalytic water splitting, laser interferometry.

Acknowledgments: SEM images of the surface of ion-exchange membranes were obtained using the equipment of the Voronezh State University's Center for Collective Use. URL: <https://ckp.vsu.ru>.

For citation: Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M. Laser-interferometric study of the mechanism of phenylalanine transfer through heterogeneous Ralex CMH membranes with different content of cation exchange resin in the overlimiting current modes. *Sorbtionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 287-304. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13029>

Введение

Для решения проблемы выделения аминокислот (органических амфолитов) из смеси с сильными электролитами электродиализ является экологически и экономически целесообразным [1-4]. В настоящее время предлагается использование сверхпределенных токовых режимов при обессоливании природных и технологических растворов, и в частности, растворов аминокислот [5]. Перенос аминокислоты через мембранны при электродиализе смешанных с минеральными компонентами растворов является нежелательным, так как приводит к потере целевого продукта. Особенностью переноса аминокислот через мембранны является наличие максимума на зависимости потока от плотности тока вследствие перезарядки ионов амфолита, вызванной изменением pH на межфазной границе при превышении предельной диффузионной плотности тока. Это явление, получившее название «барьерный эффект», впервые было обнаружено Шапошником В.А. при электродиализной очистке маннита и получило дальнейшее творческое развитие в совместных работах с Елисеевой Т.В., посвященных изучению транспорта аминокислот в электромембранных системах [6-8]. В научной литературе [7, 8] дальнейший рост массопереноса аминокислоты с увеличением поляризующего

тока объясняется эффектом облегченной электромиграции, заключающейся в сопряженном транспорте аминокислоты с ионами-продуктами диссоциации воды. Гораздо реже встречаются гипотезы о влиянии явления электроконвекции на транспорт аминокислот в сверхпределенных токовых режимах [9, 10]. Общим недостатком работ, предполагающих развитие электроконвекции в электромембранных системах с аминокислотой, является отсутствие прямых экспериментальных доказательств развития электроконвективного течения на межфазной границе.

Одним из самых информативных *in situ* методов исследования механизмов доставки веществ различной природы к границе мембранны – раствор в широком диапазоне токов является лазерная интерферометрия. В настоящее время кафедра аналитической химии Воронежского госуниверситета является единственным в России научным центром, специализирующимся на визуализации явлений переноса в мембранных системах методом лазерной интерферометрии. Основоположником работ в этой области являлся заслуженный деятель науки РФ, профессор В.А. Шапошник. Серия работ сотрудников кафедры с применением метода лазерной интерферометрии посвящена изучению электромембранных систем, содержащих аминокислоты [11-14]. При ла-

зерно-интерферометрическом исследовании барьераного эффекта в индивидуальных растворах нейтральных аминокислот с разными изоэлектрическими точками было выявлено резкое увеличение поверхностной концентрации аминокислоты и уменьшение общей толщины диффузионного слоя. Соответствующее уменьшение градиента концентрации в диффузионном пограничном слое свидетельствовало об ограничении переноса аминокислоты и являлось прямым доказательством барьераного действия примембранных слоев раствора [11]. В работах [12, 13] впервые визуализирован эффект влияния аминокислоты на вид интерференционных картин при электродиализе водно-солевого раствора фенилаланина. Установленная методом лазерной интерферометрии интенсификация электроконвективного перемешивания на межфазной границе в смешанном растворе фенилаланина и хлорида натрия по сравнению с раствором соли объяснена гидрофобизацией поверхности сульфокатионообменной мембранны. Доказано, что наступление режима нестабильной электроконвекции вызывает уменьшение длины плато предельного тока вольтамперных характеристик катионообменных мембран в водно-солевых растворах фенилаланина при меньших потенциалах по сравнению с растворами минеральной соли [12].

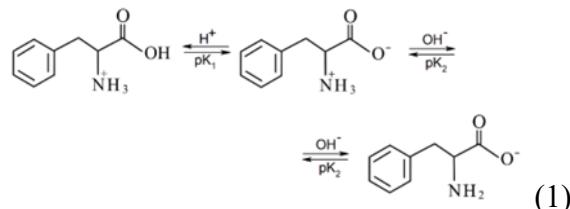
Перенос компонентов разной природы в процессе электродиализа определяют селективность и свойства поверхности ионообменных мембран. Селективные и транспортные характеристики, способность мембран к развитию электроконвекции зависят от содержания ионообменной смолы [15-18], инертного или иономерного связующего [19] и модифицирующих добавок [20].

Целью работы является установление влияния содержания сульфокатионообменной смолы в мемbrane на особенности переноса и механизмы транспорта

нейтральной аминокислоты фенилаланина в сверхпределенных токовых режимах электродиализа методом динамической лазерной интерферометрии.

Экспериментальная часть

Объекты исследования. Алкилароматическая аминокислота фенилаланин (органический амфолит) является актуальным объектом анализа, так как используется в качестве добавки при производстве пищевых продуктов, применяется в фармацевтической промышленности. В водном растворе равновесные концентрации различных ионных форм фенилаланина определяются протеканием реакций протолиза:



В модельных растворах амфолит ($pK_1(\text{COOH})=2.59$, $pK_2(\text{NH}_2)=9.24$) находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как величина pH имела значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина $\text{pI}=5.91$. Содержание фенилаланина в катионной форме Phe^+ составляло 0.09-0.04%, в анионной форме Phe^- находилось 0.03-0.06%, а в виде биполярных ионов (цвиттер-ионов) Phe^\pm 99.88-99.90%. Концентрации различных ионных форм фенилаланина в водных растворах с различными pH рассчитывали с использованием уравнений материального баланса и соответствующих констант диссоциации аминокислоты согласно [9].

Модельные растворы аминокислоты (Sigma-Aldrich, США, 99.77%) и минеральной соли (ВЕКТОН, Россия) готовили из реагентов квалификации «ч.». Все дополнительные реагенты имели квалификацию «ч.» или «х.ч.» и использовались без дополнительной очистки.

В работе применяли экспериментальные образцы гетерогенных мембран

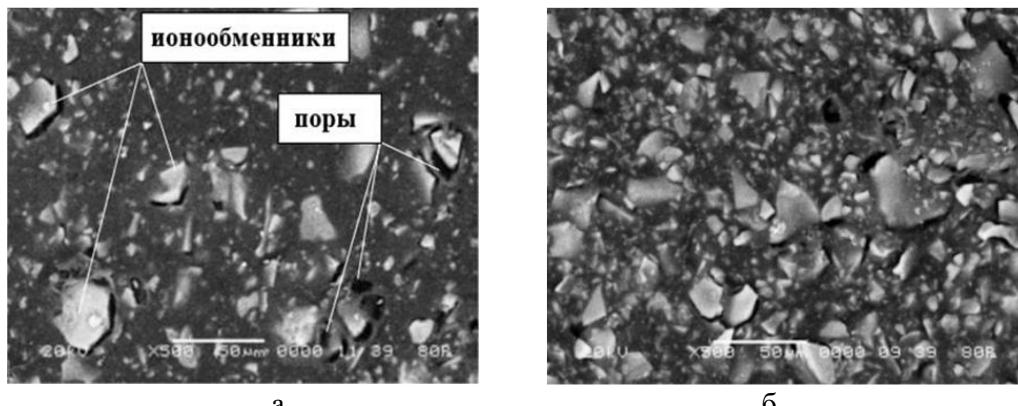


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембран Ralex CMH с долей сульфокатиообменной смолы 45 (а) и 70 (б) масс. %

Fig. 1. SEM images of the surface of swollen Ralex CMH membrane samples with a fraction of sulfonated cation exchange resin of 45 (a) and 70 (b) wt.%

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики экспериментальных катионообменных мембран Ralex CMH [17]

Table 1. Physicochemical and structural characteristics of experimental cation exchange membranes Ralex CMH [17]

Показатель	Доля ионообменной смолы, масс. %					
	45	50	55	60	65	70
ПОЕ, ммоль/г _{набух.мембр}	1.88±0.07	1.90±0.02	1.93±0.05	2.07±0.04	2.16±0.06	2.34±0.05
W, %	29±2	33±1	36±2	39±1	42±1	45±2
d, мкм	540±20	550±10	585±5	610±5	655±5	715±15
S, %	21±1	23±1	25±2	29±1	34±2	38±2
P, %	1.9±0.1	2.0±0.1	2.2±0.3	2.4±0.2	3.1±0.5	3.2±0.4

Обозначения: ПОЕ – полная обменная емкость по 0.1 М NaOH; W – влагосодержание; d – толщина мембранны в набухшем состоянии; S – доля ионообменной смолы на поверхности; P – поверхностная макропористость.

Ralex CMH (Mega a.s., Чехия) с долей катионообменной смолы от 45 до 70 масс.%. Гетерогенные мембранны получены горячим вальцеванием гомогенизированной смеси измельченного ионообменника с полиэтиленом. Фиксированными группами катионообменных мембранны являются сульфогруппы $-\text{SO}_3^-$. В качестве армирующей ткани использован полиэстер (PES). Визуализация поверхности набухших мембранны (рис. 1) проведена с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) в низковакуумном режиме.

Физико-химические свойства экспериментальных ионообменных мембранны и структурные характеристики их поверхности представлены в табл. 1.

Сравнительный анализ физико-химических характеристик мембранны показал, что с увеличением содержания ионообменной смолы от 45 до 70 масс.% увеличиваются величины полной обменной емкости ПОЕ на 25% и влагосодержания в полтора раза. Количественный анализ доли и параметров микрофаз на РЭМ-изображениях поверхности выявил, что увеличение доли ионообменной смолы от 45 до 70 масс.% соответствует росту ее содержания на поверхности в 2 раза. При этом рост доли частиц ионообменника сопровождается увеличением доли макропор в 1.7 раза.

Методы исследования. Исследование транспорта фенилаланина через сульфокатионообменные мембранны с разной массовой долей ионообменной смолы



проведено при электродиализном разделении модельных смешанных растворов аминокислоты (0.05 М) и хлорида натрия (0.01М). При выполнении исследований была использована оригинальная установка, позволяющая визуализировать распределение концентраций и гидродинамическое состояние раствора на границе с мембраной при одновременной регистрации вольтамперной характеристики мембраны и анализе вытекающих из секций электродиализатора растворов [21]. Электродиализ растворов выполняли в гальваностатическом режиме с использованием семисекционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации. Канал деминерализации толщиной $h=2\cdot10^{-3}$ м был сформирован из исследуемой экспериментальной сульфокатионообменной мембраны и высокоосновной анионообменной мембранны Ralex АМН (Mega a.s., Чехия) с долей ионообменной смолы 65 масс.%. Фиксированными группами анионообменной мембраны являлись четвертичные аминогруппы $-N^+(CH_3)_3$. Схема электродиализной ячейки, методика проведения электромембранных разделения водно-солевого раствора фенилаланина и определение транспортных характеристик подробно описаны в работе [9]. Смешанный раствор фенилаланина и хлорида натрия подавался в секцию деминерализации со скоростью $3.5\cdot10^{-4}$ м/с. Информация о содержании фенилаланина и хлорида натрия в смешанных водных растворах была получена спектроскопическими методами. Определение аминокислоты проводилось спектрофотометрическим методом с учетом влияния фактора кислотности среды [22]. Измерение концентрации натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени осуществлялось с использованием приводящей к минимизации систематической погрешности процедуры, учитывающей вклад фенилаланина в общий отклик пламенно-фотометрического анализатора [23].

ВАХ исследуемых мембран измерялись двумя Ag/AgCl электродами с помощью цифрового мультиметра APPA Technology Corporation (модель APPA 207). Концы Ag/AgCl электродов располагались по обе стороны мембранны на расстоянии 1 мм. Особенности формы ВАХ мембран СМН с разным содержанием ионообменной смолы в смешанных растворах фенилаланина и хлорида натрия представлены в работе [9]. Степень поляризации электромембранный системы характеризовалась величиной безразмерной плотности тока i/i_{lim} , где i_{lim} – предельная диффузионная плотность тока, которая определялась по первому изменению наклона вольтамперной кривой мембранны. С увеличением содержания смолы в мембране от 45 до 70 масс.% величина i_{lim} увеличивалась от 0.39 до 0.46 мА/см². Предельная диффузионная плотность тока на используемой в эксперименте анионообменной мембране составляла 0.65 мА/см².

Для получения интерференционной картины, визуализирующей возникновение и развитие электроконвективной нестабильности на границе мембрана/раствор, использовали метод лазерной интерферометрии на основе схемы Маха-Цендера. Основные принципы метода и схема применяемого для измерений интерферометра представлены в [24, 25]. Интерферометр юстировали на полосы конечной ширины, направленные перпендикулярно поверхности мембранны. Полученные интерферограммы представляли собой стабильные (рис. 2а и 2б) и нестабильные (рис. 2в и 2г) концентрационные профили веществ в определенном масштабе. Размер области электроконвективной нестабильности d характеризует степень развития электроконвекции в электромембранный системе [26]. Эта величина определялась как расстояние от поверхности мембранны до точки в растворе, на котором интерференционная полоса (концентрационный профиль)

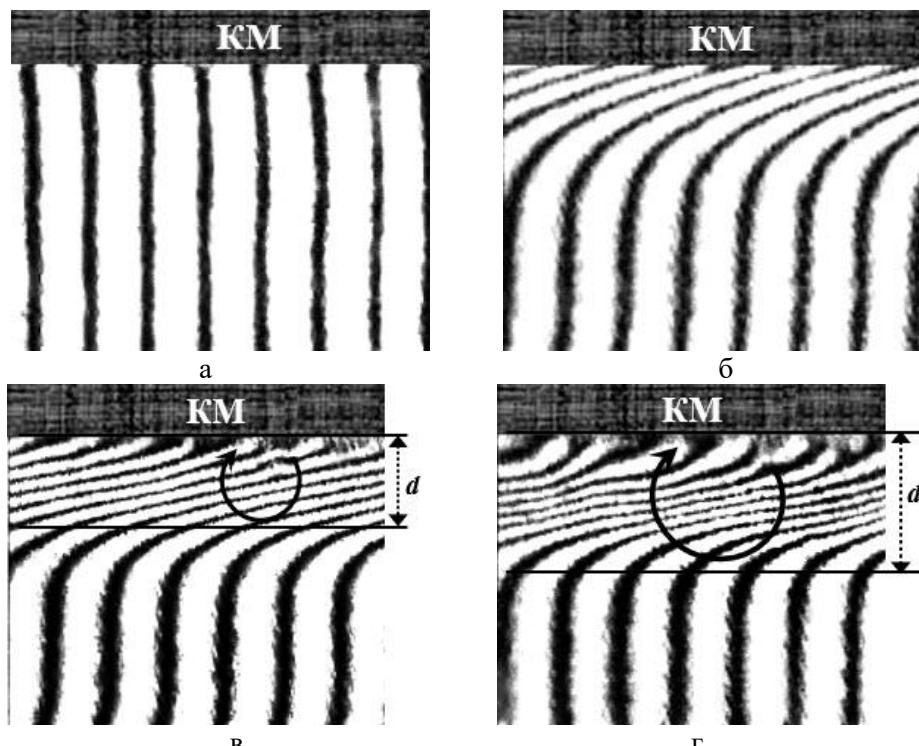


Рис. 2. Интерферограммы раствора на границе с сульфокатионообменной мембраной (70 масс. %) при электродиализе смешанного раствора Phe (0.05 М) + NaCl (0.01 М) при безразмерной плотности тока i/i_{lim} : 0 (а), 1.3 (б), 3.2 (в), 3.8 (г)

Fig. 2. Interferograms of the solution at the boundary with the sulfonated cation exchange membrane (70 wt. %) during electrodialysis of a mixed solution of Phe (0.05 M) + NaCl (0.01 M) at a dimensionless current density i/i_{lim} : 0 (a), 1.3 (b), 3.2 (c), 3.8 (d)

имела нестабильный, колебательный характер (рис. 2в и 2г).

Для исследования интенсивности флюктуаций интерференционных полос (оптических шумов) в растворе на границе с исследуемыми мембранами был применен Фурье-анализ, который позволил сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по времени записи колебательного процесса интерференционной полосы в растворе на межфазной границе. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье спектр мощности. Для сигналов, имеющих фликкер-шумовую природу ($1/f$ – шум) с непрерывным спектром и содержащим широкий набор частотных компонент, спектр мощности шума состоит из участков вида $P \sim f^n$. Эти участки являются линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом

наклона $n = \Delta[\lg P_i(f)] / \Delta \lg f$, где f , Гц – частота; P , 1/Гц – плотность спектра флюктуаций [27]. Согласно концепции фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) феноменологический параметр n , который определяется как тангенс угла наклона высокочастотного участка спектра, характеризует характер движения жидкости на межфазной границе в электрохимической системе [28].

Обсуждение результатов

На рис. 3 показано влияние плотности тока на потоки фенилаланина и ионов натрия через экспериментальные сульфокатионообменные мембранны при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Потоки минерального компонента более, чем на порядок превышают потоки аминокислоты и закономерно возрастают с увеличением степени концентрационной поляризации

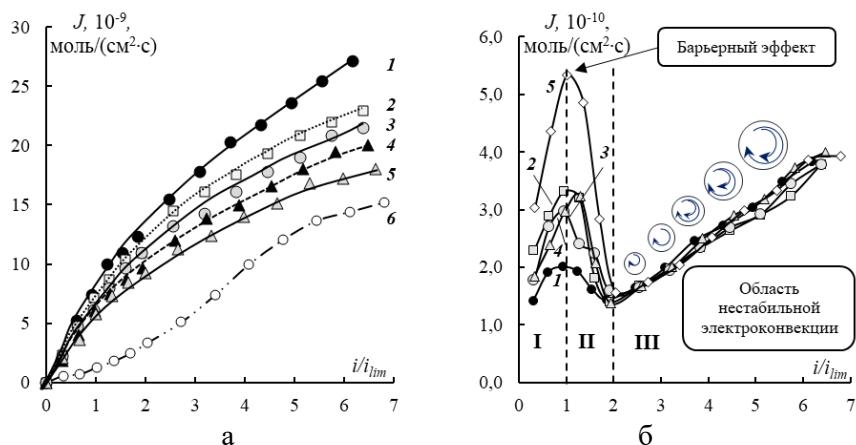


Рис. 3. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от безразмерной плотности тока через экспериментальные мембранны с долей сульфокатионообменной смолы 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) масс.% при электродиализе смешанного раствора Phe (0.05М) + NaCl (0.01М). Кривая 6 – потоки ионов натрия через мембрану с долей смолы 45 масс.% при электродиализе раствора NaCl (0.01 М). Допредельный (I), предельный (II) и сверхпредельный (III) токовые режимы

Fig. 3. Dependences of sodium (a) and phenylalanine (b) ion fluxes on the dimensionless current density through experimental membranes with the fraction of sulfonated cation exchange resin of 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) and 45 (5) wt.% during electrodialysis of a mixed solution of Phe (0.05M) + NaCl (0.01M). Curve 6 is sodium ion fluxes through a membrane with a resin fraction of 45 wt. % during electrodialysis of a NaCl solution (0.01 M). Underlimiting (I), limiting (II) and overlimiting (III) current modes

электромембранный системы. Зависимости потоков аминокислоты через катионообменную мембрану от безразмерной плотности тока отражают наличие барьера эффекта и эффекта облегченной электромиграции согласно работе [6]. В исследованном диапазоне токов присутствие фенилаланина способствует росту потоков ионов натрия через мембрану по сравнению с индивидуальным раствором хлорида натрия (рис. 3, кривые 5 и 6). Данная закономерность наблюдается для всех мембран Ralex СМН с долей смолы от 45 до 70 масс.%.

Допредельные токовые режимы. До достижения величины предельного диффузионного тока i_{lim} по ионам натрия на катионообменной мембране перенос тока осуществляется в основном за счет электромиграции сильного электролита. Незначительный перенос фенилаланина происходит вследствие электромиграции катионов аминокислоты, а также диффузионного переноса и электроосмотического механизма за счет сопряженного

переноса аминокислоты в гидратной оболочке ионов натрия (рис. 4а). При этом с увеличением тока концентрации компонентов в диффузионном пограничном слое мембранны уменьшаются. В диапазоне токов $i/i_{lim} < 1.0$ зависимость потоков фенилаланина от массовой доли ионообменной смолы в мембране может быть объяснена особенностями конкурентного характера совместного транспорта аминокислоты и катионов натрия. Минимальная величина потока аминокислоты установлена для мембраны с содержанием ионообменной смолы 70 масс. % (рис. 3б, кривая 1) в связи с максимальным переносом через нее минерального иона (рис. 3а). Максимальный перенос гидрофобной аминокислоты фенилаланина через мембрану с минимальным содержанием ионообменной смолы 45 масс. % (рис. 3б, кривая 5) обусловлен минимальным переносом ионов натрия, а также ее меньшими величинами толщины и влагосодержания по сравнению с другими образцами мембран (табл. 1).

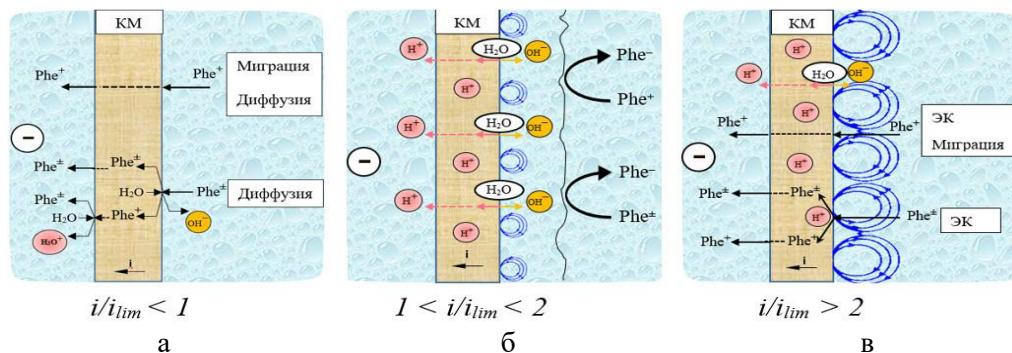


Рис. 4. Схематическое изображение явлений, развивающихся на границе раздела катионообменная мембрана/раствор в допредельном (а), предельном (б) и сверхпределельном (в) токовых режимах при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли. Обозначения: ЭК – электроконвекция; H_2O – диссоциация воды;  – электроконвективные вихри. Адаптировано с изменениями из [14]

Fig. 4. Schematic representation of phenomena developing at the cation exchange membrane/solution interface in underlimiting (a), limiting (б) and overlimiting (в) current modes during electrodialysis of a mixed solution of amino acid and mineral salt. Designations: EC – electroconvection; H_2O – water splitting;  – electroconvective vortices. Adapted with changes from [14]

Однако, по нашему мнению, основной причиной дифференциации потоков аминокислоты через мембранны с разным содержанием ионообменной смолы в допредельных токовых режимах является эффект доннановского исключения продуктов реакций протолиза фенилаланина в фазе мембранны. Суть состоит в том, что биполярные ионы Phe^{\pm} , попадая с потоком молекулярной диффузии в фазу мембранны, генерируют ионы OH^- вследствие реакции протонирования $\text{Phe}^{\pm} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Phe}^{\pm} + \text{OH}^-$. В результате выталкивания электростатическими силами (эффект доннановского исключения) ионов OH^- из катионообменной мембранны, как коионов, примембранныя область и раствор секции деминерализации защелачиваются. При этом раствор смежной с мембранны секции концентрирования закисляется вследствие миграции образовавшихся катионов Phe^+ через мембранны и прохождения реакции депротонирования $\text{Phe}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Phe}^{\pm} + \text{H}_3\text{O}^+$ в растворе на межфазной границе (рис. 4а). При электродиализе смешанных растворов аминокислоты и соли протолитические реакции являются одной из главных причин

начала изменения показателя кислотности среды в секциях деминерализации и концентрирования при токах, гораздо меньше величины i_{lim} (рис. 5а). Этот механизм разделенной в пространстве генерации H_3O^+ и OH^- ионов установлен при переносе через анионообменную мембранны амфолитов неорганической природы и назван механизмом «кислотной диссоциации» [29]. Его проявление в специфической форме ВАХ исследованных в настоящей работе мембран СМН с варьируемым содержанием смолы при электродиализе водно-солевых растворов фенилаланина описано в [9]. Наиболее высокая разность pH раствора на выходе и входе секции деминерализации выявлена для мембранны с максимальным содержанием ионообменной смолы (обменной емкостью) вследствие более сильного исключения из фазы мембранны коионов OH^- (рис. 5а). Минимальные величины ПОЕ и доли ионообменника на поверхности мембранны с содержанием 45 масс.% являлись причиной менее интенсивной генерации H_3O^+ и OH^- ионов на межфазных границах. Так как протолитический механизм генерации ионов H_3O^+ и OH^-

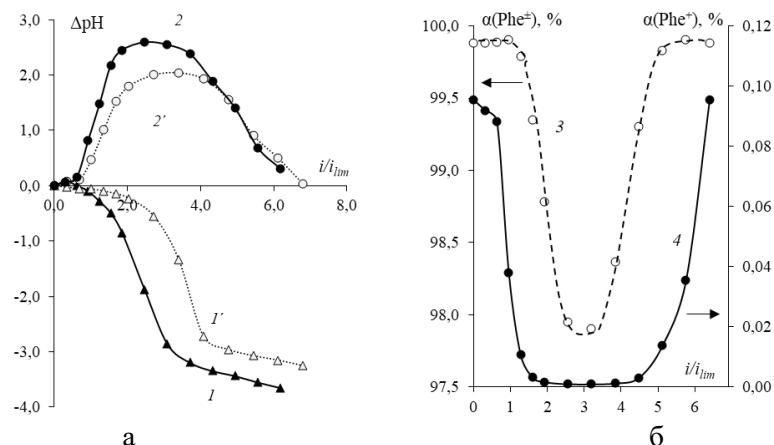


Рис. 5. Зависимости разности pH на выходе и входе секции концентрирования ($1, 1'$) и секции деминерализации ($2, 2'$) (а), расчетных величин доли биполярных ионов (3) и катионов (4) фенилаланина в деминерализуемом растворе (б) от безразмерной плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Канал образован анионообменной мембраной (70 масс. %) и катионообменными мембранными с содержанием сульфокатионообменной смолы 70 (1, 2) и 45 (1', 2') масс. %

Fig. 5. Dependences of the pH difference at the outlet and inlet of the concentration compartment ($1, 1'$) and the demineralization compartment ($2, 2'$) (a), the calculated values of the proportion of bipolar ions (3) and cations (4) of phenylalanine in the demineralized solution (b) on the dimensionless current density during electrodialysis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. The channel is formed by an anion exchange membrane (70 wt.%) and cation exchange membranes with a sulfonated cation exchange resin content of 70 (1, 2) and 45 (1', 2') wt.%

имеет место при любых токовых режимах, то формирование барьерного действия примембранных слоев раствора катионообменной мембранны с высоким значением pH начинается при относительно низкой плотности тока. Однако прохождение реакций протолиза также значительно усиливает долю миграционной составляющей потока фенилаланина в мембране. Следует отметить, что макропористость поверхности мембранны с максимальным содержанием смолы, способствующая диффузионному механизму транспорта компонентов, значительно превышает долю макропор на поверхности мембранны с содержанием смолы 45 масс. % (табл. 1). Поэтому полученные результаты по дифференциации потоков фенилаланина свидетельствует о незначительных долях вклада диффузионного и электроосмотического механизмов переноса аминокислоты в общий перенос.

Предельные токовые режимы. Предельным токовым режимам в электро-

мембранных системах обычно соответствует область наклонного участка плато предельного тока на кривой ВАХ. Согласно исследованиям [9] область наклонного участка плато для мембранны СМН с содержанием смолы от 45 до 70 масс. % в растворе NaCl (0.01 M) + Phe (0.05 M) соответствует диапазону токов $1.0 < i/i_{lim} < (1.5-1.7)$. При токе $i = i_{lim}$ на межфазной границе мембрана-раствор концентрация основных переносчиков тока (ионов натрия) становится пренебрежимо мала. Вследствие этого процесс трансмембранного переноса компонентов раствора принципиально меняется, так как появляются новые переносчики электричества и включаются новые дополнительные механизмы переноса тока. В диапазоне предельных токовых режимов перенос компонентов через мембранны определяет взаимодействие двух сопряженных эффектов концентрационной поляризации: каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп и электроокисления.



Новые носители заряда появляются за счет каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны [32]. Образовавшиеся на межфазной границе ионы гидроксония H_3O^+ принимают участие в переносе тока через катионообменную мембрану. Оставшиеся ионы гидроксила OH^- вызывают значительное повышение величины pH как в растворе на границе с катионообменной мембраной, так и в объеме секции деминерализации (рис. 5а). Значимая скорость этого процесса достигается также присутствием алкилароматической аминокислоты в растворе. Согласно [30, 31] любая органическая кислота является катализатором реакции диссоциации воды и способствует увеличению количества дополнительных переносчиков тока.

Зависимости расчетных величин доли биполярных ионов Phe^\pm (кривая 3) и катионов Phe^+ (кривая 4) от безразмерной плотности тока с учетом изменения кислотности среды в деминерализуемом растворе при электродиализе с мембраной СМН (70 масс.%) представлены на рис. 5б. При достижении предельной диффузионной плотности тока концентрация катионов аминокислоты падает более, чем в два раза по сравнению с содержанием в исходном растворе. Фенилаланин в деминерализуемом растворе преимущественно находится в виде биполярных ионов. В этом диапазоне токов генерация OH^- ионов по механизму каталитической диссоциации воды и за счет протолитических реакций аминокислоты, очевидно, протекает параллельно. В результате перенос аминокислоты снижается с ростом тока из-за усиления барьерного действия примембранных слоев раствора.

Электроконвекция является эффектом, который за счет перемешивания примембранных растворов вызывает не только значительное увеличение массопереноса, но также приводит к снижению скорости каталитической диссоциации воды [29, 32, 33]. Негативное воздействие объясняется увеличением концентрации ионов

минеральной соли на межфазной границе выше критического значения, при котором начинается генерация ионов H_3O^+ и OH^- . В растворах сильных электролитов для области наклонного плато ВАХ характерно установление режима равновесной электроконвекции [34, 35], протекающей по механизму электроосмоса I рода (режим Духина-Мишук). Дальнейшее участие ионов натрия в переносе тока через катионообменную мембрану за счет электроконвекции является причиной того, что предельный диффузионный ток не соответствует максимальному массопереносу соли (рис. 3а). Методом лазерной интерферометрии в этой области токов зафиксирован ламинарный характер вторичных конвективных течений в диффузионном пограничном слое. Уменьшение переноса аминокислоты с ростом тока в диапазоне $i/i_{\text{lim}} > 1.0$ свидетельствует о менее значимой роли электроконвекции по сравнению с диссоциацией воды на перенос фенилаланина через мембранны. Интенсивная каталитическая диссоциация воды на границе с катионообменной мембраной уменьшает действие электроконвекции, так как образовавшиеся ионы OH^- имеют электрический заряд, противоположный пространственному заряду на границе с катионообменной мембраной, и уменьшают его плотность.

Сверхпределные токовые режимы. Методом лазерной интерферометрии ранее было показано [36], что в электромембранных системах с гетерогенными сульфокатионообменными мембранами и растворами сильных электролитов диапазону токов $1.5 \leq i/i_{\text{lim}} \leq 2.0$ соответствует установление режима электроконвекции, сопровождаемого появлением нестабильных электроконвективных вихрей, вызывающих осцилляции потенциала. Выявлено, что в смешанном растворе соли и аминокислоты величина степени поляризации электромембранный системы, соответствующая установлению нестабильного режима электроконвекции (режим

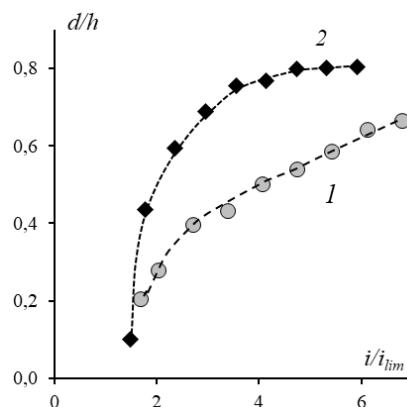


Рис. 6. Зависимости толщины области электроконвективной нестабильности в растворе на границе с катионообменной мембраной Ralex СМН от безразмерной плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Содержание ионообменной смолы в мембране, масс. %: 45 (1), 70 (2). Межмембранные расстояние $h=2 \cdot 10^{-3}$ м

Fig. 6. Dependences of the thickness of the electroconvective instability region in the solution at the boundary with the cation exchange Ralex CMH membrane on the dimensionless current density during electrodialysis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. Content of ion exchange resin in the membrane, wt. %: 45 (1), 70 (2). Intermembrane distance $h=2 \cdot 10^{-3}$ m.

Рубинштейна-Зальцмана [37]), растет с увеличением содержания ионообменной смолы от 1.48 до $1.70i/i_{lim}$. При этом соответствующая величина приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'$ на ВАХ уменьшается более, чем на 40%. В результате взаимовлияния эффектов каталитической диссоциации воды и электроконвекции при двукратном превышении величины предельного диффузионного тока установлен рост массопереноса аминокислоты через все исследуемые мембранны. Этот факт свидетельствует о доминировании конвективного механизма транспорта компонентов в диффузионном пограничном слое мембранны СМН. Прямым доказательством электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной являются колебательный характер интерференционных полос (рис. 2в и 2г) и рост толщины области электроконвективной нестабильности при увеличении тока и содержания ионообменной смолы в мембране (рис. 6). Масштаб регистрируемого в экспериментах электроконвективного перемешивания имел макроскопические размеры и при токах $i/i_{lim}=4.0$ толщина области электроконвективной нестабильности составляла

$1 \cdot 10^{-3}$ м и $1.5 \cdot 10^{-3}$ м для мембран с содержанием смолы 45 и 70 масс. %, соответственно.

На рис. 7а представлены кинетические зависимости смещения интерференционной полосы S в растворе на границе с мембранны СМН при электродиализе водно-солевого раствора фенилаланина. Мгновенные смещения интерференционной полосы относительно средней величины \bar{S} имели как положительные, так и отрицательные значения. Эти колебания, соответствующие изменению приповерхностных концентраций компонентов в растворе, являются основной причиной осцилляций потенциала, регистрируемых на ВАХ. Для исследуемых мембран с разным содержанием ионообменной смолы выявлены заметные различия флюктуационной динамики интерференционной картины. При величине приведенного скачка потенциала $\Delta\phi'=1.7$ В ($\sim 3.7i/i_{lim}$) амплитуда колебаний интерференционной полосы на границе с мембраной увеличилась более, чем в 7 раз с повышением доли смолы от 45 до 70 масс. %. В рамках концепции ФШС [38] рост параметра n в спектре мощности шума характеризует переход ламинарного характера

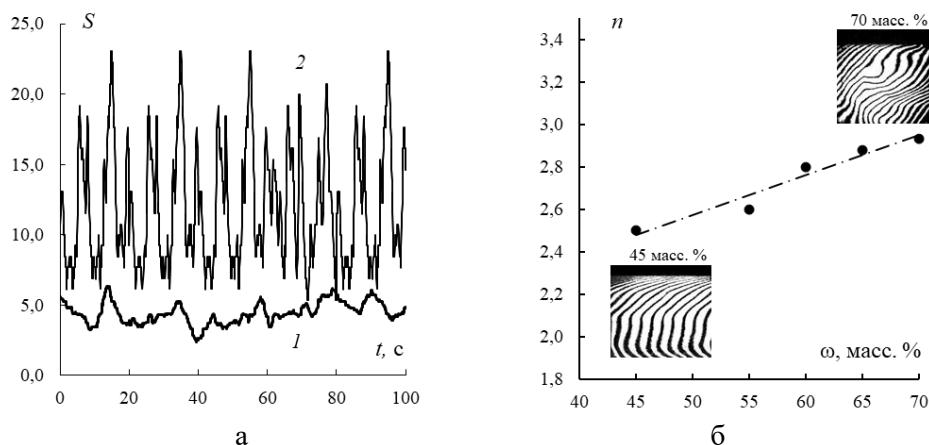


Рис. 7. Влияние доли ионообменной смолы на кинетические зависимости флюктуаций интерференционных полос (а) и величину параметра n спектра их мощности (б) у поверхности экспериментальных мембран Ralex CMH при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Величина приведенного скачка потенциала $\Delta\varphi'=1.7$ В.

Доля смолы в мемbrane 45 (1) и 70 (2) масс. %

Fig. 7. Effect of the fraction of ion exchange resin on the kinetic dependences of interference band fluctuations (a) and the value of the parameter n of their power spectrum (b) at the surface of experimental Ralex CMH membranes during electrodialysis of a mixed solution of sodium chloride and phenylalanine. The value of the reduced potential drop $\Delta\varphi'=1.7$ V. The fraction of resin in the membrane is 45 (1) and 70 (2) wt. %

движения жидкости на межфазной границе к турбулизированному. Максимальное значение параметра $n=3.0$ в спектре мощности флюктуаций интерференционных полос, соответствующее объемному турбулентному перемешиванию раствора, установлено на межфазной границе мембранны с содержанием смолы 70 масс. % (рис. 7б). В этих условиях лазерно-интерферометрическая визуализация гидродинамического состояния в растворе секции деминерализации выявила режим с турбулентными пульсациями гидродинамической скорости, при котором интерференционные полосы быстро и хаотично меняли свою конфигурацию и положение. В результате взаимодействия конвективных вихрей, образовавшихся около катионообменной и анионообменной мембранны, концентрационные слои перекрывались, и зона конвективного перемешивания заполняла весь канал.

Таким образом, в диапазоне токов $2.0 < i/i_{lim} < 4.0$ каталитическая диссоциация воды не оказывает существенного

влияния на интенсивность электроконвекции. Наоборот, интенсивная электроконвекция подавляет диссоциацию воды и генерацию ионов H_3O^+ и OH^- . Электроконвективная доставка к катионообменной мемbrane свежих порций раствора, включая продукты диссоциации воды ионы H_3O^+ от границы с анионообменной мембранны, приводит к замедлению скорости роста pH в секции деминерализации (рис. 5а) и увеличению потоков фенилаланина через мембранны (рис. 3б). Уменьшение количества ионов гидроксила, образующихся при каталитической диссоциации воды на границе с катионообменной мембранны и участвующих в перезарядке аминокислоты с образованием анионов, вызывает снижение барьера действия примембранных слоев раствора.

Изменение содержания ионообменной смолы в составе мембранны от 45 до 70 масс. % приводит в диапазоне токов $1.0 < i/i_{lim} < 4.0$ к увеличению защелачивания деминерализуемого раствора вследствие каталитической диссоциации воды. Соответственно для мембранны (70

масс.%) в большей степени закисляется раствор в смежной с ней секции концентрирования (рис. 5а). Интенсификация генерации ионов H_3O^+ и OH^- с ростом содержания смолы обусловлена увеличением величины ПОЕ мембраны на 25%. При этом доля ионообменной смолы на поверхности мембраны, фиксированные группы которой принимают непосредственное участие в катализе диссоциации воды, возрастает на 80% (табл. 1). Поэтому установленный факт нивелирования зависимости величин потоков аминокислоты от массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембране при токах $i/i_{\text{lim}} > 2.0$ (рис. 3б) свидетельствует о незначительной доле вклада сопряженного переноса аминокислоты с продуктами каталитической диссоциации воды ионами H_3O^+ (эффект облегченной электромиграции) в транспорт фенилаланина через исследуемые мембранны.

Снижение интенсивности каталитической диссоциации воды вследствие негативного влияния электропроводности проявляется в значительном уменьшении скорости закисления раствора смежной секции концентрирования в диапазоне токов $i/i_{\text{lim}} > 4.0$ (рис. 5а, кривые 1, 1'). Тurbulentный характер электропроводивших течений с образованием хаотических вихревых структур и закисление деминерализуемого раствора в этой области токов (рис. 5а, кривые 2, 2') вызывают возрастание количества катионов и биполярных ионов аминокислоты (рис. 5б), участвующих в переносе через мембрану. В этом диапазоне токов мембрана находится преимущественно в водородной форме. Перезарядка биполярных ионов аминокислоты в катионы происходит как в растворе, так и в фазе мембраны. Подавление каталитической диссоциации воды вследствие электропроводившей доставки дополнительного количества минеральной соли и аминокислоты из глубины раствора к поверхности мембраны является причиной того, что

при токах $i/i_{\text{lim}} > (4-5)$ потоки фенилаланина через сульфокатионообменные мембранны превышают их максимальную величину в допредельном токовом режиме. Это является свидетельством полного прекращения барьерного действия примембранных слоев раствора.

Заключение

Установлено, что в сверхпредельных токовых режимах электродиализа смешанного водно-солевого раствора фенилаланина особенности транспорта и основные механизмы переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану СМН определяют два основных сопряженных эффекта концентрационной поляризации: каталитическая диссоциация воды и электропроводившая конвекция. Показано, что генерация H_3O^+ и OH^- ионов на межфазных границах в электропроводившей системе с аминокислотой происходит в результате двух видов реакций протонирования-депротонирования: между молекулами воды и аминокислотой, а также с участием фиксированных функциональных групп мембраны. Установлен диапазон токов $1.0 < i/i_{\text{lim}} < 2.0$, в котором вследствие протекания каталитической реакции диссоциации воды с участием фиксированных групп мембраны изменение pH в растворе на межфазной границе и в объеме секции деминерализации вызывает снижение переноса аминокислоты (барьерный эффект). Минимальная величина потоков фенилаланина через все исследуемые мембранны СМН установлена при двукратном превышении соответствующей величины предельного диффузионного тока. Доказано, что развитие нестабильных электропроводивших течений в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной подавляет каталитическую диссоциацию воды с участием фиксированных групп мембраны, что в диапазоне токов $2.0 < i/i_{\text{lim}} < 4.0$ приводит к снижению барьерного действия примембранных слоев раствора с высоким значением pH. Полное прекращение действия



барьерного эффекта установлено при $i/i_{lim} > (4-5)$.

Обнаружено, что интенсивность как каталитической диссоциации воды, так и электроконвекции сильнее в случае мембранны СМН с максимальным содержанием ионообменной смолы. Использование мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы позволило выявить незначительную долю вклада сопряженного транспорта аминокислоты с продуктами каталитической диссоциации воды (ионами H_3O^+) в общий сверхпределный трансмембранный перенос фенилаланина. Аргументом является тот факт, что в интенсивных токовых режимах практически полностью исчезает дифференциация потоков аминокислоты через мембранны с варьируемым содержанием смолы. Принципиальную интенсификацию переноса фенилала-

нина через сульфокатионообменные мембранны в сверхпределных токовых режимах вызывает снятие диффузионных ограничений транспорта вследствие появления дополнительного электроконвективного механизма доставки компонентов раствора к поверхности мембранны. Интенсивное перемешивание раствора на межфазной границе вызывает рост концентрации соли и аминокислоты у поверхности мембранны, что приводит к снижению генерации H_3O^+ и OH^- ионов и прекращению барьерного действия промембранных слоев.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Grib H., Belhocine D., Lounici H., Pauss A., Mameri N., Desalting of phenylalanine solutions by electrodialysis with ion-exchange membranes, *J. Appl. Electrochem.*, 2000; 30: 259-262. <https://doi.org/10.1023/A:1003990031853>
2. Choi J.-H., Oh S.-J., Moon S.-H., Structural effects of ion-exchange membrane on the separation of L-phenylalanine (L-Phe) from fermentation broth using electrodialysis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002; 77 (7): 785-792. <https://doi.org/10.1002/jctb.638>
3. Sun Z., Gao X., Zhang Y., Gao C., Separation and purification of L-phenylalanine from the fermentation broth by electrodialysis, *Desalin. Water Treat.*, 2016; 57 (47): 22304-22310. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1137082>
4. Eliseeva T., Kharina A., Desalination of neutral amino acid solutions in an electromembrane system, *Membranes*, 2022; 12: 665. <https://doi.org/10.3390/membranes12070665>
5. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M., Separation of phenylalanine aqueous salt solutions by electrodialysis using membranes with different mass fractions of sulfonated cation-exchange resin, *Rus. J. Electrochem.*, 2023; 59: 988-997. <https://doi.org/10.1134/S1023193523110149>
6. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. Barrier effect during the electrodialysis of ampholytes, *J. Membr. Sci.*, 1999; 161: 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00114-3)
7. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Effects of circulation and facilitated electromigration of amino acids in electrodialysis with ion-exchange membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2000; 36: 64-67. <https://doi.org/10.1007/BF02757798>
8. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschik I.G. Demineralization and separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes, *Desalination*, 2002; 149: 405-409. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00763-4](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00763-4)
9. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Saud A.M., Zabolotsky V.I., Current-voltage characteristics of membranes with different

cation-exchanger content in mineral salt-neutral amino acid solutions under electrodialysis, *Membranes*, 2022; 12: 1092. <https://doi.org/10.3390/membranes12111092>

10. Eliseeva T., Kharina A., Current-voltage and transport characteristics of heterogeneous ion-exchange membranes in electrodialysis of solutions containing a heterocyclic amino acid and a strong electrolyte, *Membranes*, 2023; 13: 98. <https://doi.org/10.3390/membranes13010098>

11. Vasil'eva V.I., Eliseeva T.V., Laser-interferometry study of the barrier effect in the electrodialysis of amino acid solutions, *Russ. J. Electrochem.*, 2000; 36: 30-35. <https://doi.org/10.1007/BF02757792>

12. Zhiltsova A.V. Diss. cand. chem. nauk. Voronezh, 2013, 171 p.

13. Moshkina A.YU., Zhil'tsova A.V., Akberova E.M., Malykhin M.D., Vasil'yeva V.I., Selemenev V.F., Lokal'nyye kharakteristiki massoperenosa fenilalanina cherez anionoobmennuyu membranu MA-40 pri elektrodialize, «Fiziko-khimicheskiye osnovy ionoobmennykh i khromatograficheskikh protsessov», Proceedings of the XIII International Conference, October 16-22, 2011, Voronezh, 2011, pp. 315-317.

14. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Akberova E.M., Direct evidences of the electroconvective mechanism of neutral amino acid transport during electrodialysis, *Mendeleev Commun.*, 2023; 33: 275-278. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

15. Vyas P.V., Ray P., Adhikary S.K., Shah B.G., Rangarajan R., Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003; 257: 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00025-5).

16. Tong B., Hossain Md. M., Yang Zh., Cheng C., Wang Y., Jiang Ch., Xu T., Development of heterogeneous cation exchange membranes using functional polymer powders for desalination applications, *J. the Taiwan Inst. Chem. Engin.*, 2016; 67: 435-442. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.07.032>.

17. Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L., A study of Ralex membrane morphology by SEM, *Membranes*, 2019; 9 (12): 169. <https://doi.org/10.3390/membranes9120169>

18. Akberova E. M., Vasil'eva V. I., Effect of the resin content in cation-exchange membranes on development of electroconvection, *Electrochem. Commun.*, 2020; 111: 106659. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106659>

19. Lee J.-M., Kang M.-S., Heterogeneous anion-exchange membranes with enhanced ion conductivity for continuous electrodeionization, *Membranes*, 2023; 13: 888. <https://doi.org/10.3390/membranes13120888>

20. Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pokhidnya E.V., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V., Effect of surface modification of heterogeneous anion-exchange membranes on the intensity of electroconvection at their surfaces, *Russ. J. Electrochem.*, 2019; 55 (12): 1203-1220. <https://doi.org/10.1134/S1023193519120139>

21. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Malykhin M.D., Goleva E.A. Patent RF, no. 2015138036/28, 2016.

22. Vasil'eva V.I., Saud A.M., Cpektrofotometricheskoye opredeleniye fenilalanina v vodnykh rastvorakh razlichnoy kislotnosti, *Analytics and control*, 2022; 26 (3): 222-234. <https://doi.org/10.15826/analitika.2022.26.3.003>

23. Saud A.M., Smagin M.A., Vasil'eva V.I., Features of sodium determination in dilute mixed solutions with phenylalanine by flame photometry, *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2020; 86(1):13-18. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-1-13-18>

24. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. Yavleniya perenosa v ionoobmennyyh membranah. Moscow, MFTI, 2001, 200 p.

25. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Malykhin M.D., Electrodialysis kinetics by laser interferometry,



- Russ. J. Electrochem., 2002; 38: 846-852. <https://doi.org/10.1023/A:1016809727673>
26. Vasil'eva V.I., Zhil'tsova A.V., Malykhin M.D., Zabolotskii V.I., Lebedev K.A., Chermit R.Kh., Sharafan M.V., Effect of the chemical nature of the ionogenic groups of ion-exchange membranes on the size of the electroconvective instability region in high-current modes, *Russ. J. Electrochem.*, 2014; 50: 120-128. <https://doi.org/10.1134/S1023193514020062>
27. Timashev S.F., Polyakov Y.S., Review of flicker noise spectroscopy in electrochemistry, *Fluctuation and Noise letters*, 2007; 7 (02): R15-R47. <https://doi.org/10.1142/S0219477507003829>
28. Budnikov E.Y., Maksimychev A.V., Kolyubin A.V., Timashev S.F., Space and time correlations in a dissipative structure emerging in an electrochemical system with a cation-exchange membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2001; 37: 80-87. <https://doi.org/10.1023/A:1009035930246>
29. Apel P.Yu., P.M. Biesheuvel, Bobreshova O.V., Borisov I.L., Vasil'eva V.I., Volkov V.V., Grushevenko E.A., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Ryzhkov I.I., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B., Concentration polarization in membrane systems, *Membr. Membr. Technol.*, 2024; 6: 133-161. <https://doi.org/10.1134/S2517751624600390>
30. Simons R., Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water, *Nature*, 1979; 280: 824-826.
31. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes, *Electrochim. Acta*, 1984; 29: 151-158. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87040-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87040-1)
32. Belova E., Lopatkova G., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Role of water splitting in development of electroconvection in ion-exchange membrane systems, *Desalination*, 2006; 199: 59-61. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.142>
33. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V., How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020; 21: Art. No. 973. <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
34. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017; 53: 1122-1144. <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>
35. Rubinstein I., Zaltzman B. Equilibrium electroconvective instability, *Phys. Rev. Lett.* 2015; 114: 114502. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.114502>
36. Vasil'eva V., Zabolotsky V., Shaposhnik V., Zhiltsova A., Grigorchuk O., The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density, *Desalin. Water Treat.*, 2010; 14: 214-219. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1030>
37. Rubinstein I., Zaltzman B. Electroosmotically induced convection at a perm-selective membrane, *Phys. Rev. E*, 2000; 62: 2238-2251. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.2238>
38. Timashev S.F. Flikker-shumovaya spektroskopiya. Informaciya v haoticheskikh signalah. Moscow, Fizmatlit, 2007, 248 p.

Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Васильева – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>

V.I. Vasil'eva – Dr. Sci. (chemistry), Professor at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>, e-mail: viv155@mail.ru



А.М. Сауд – к.х.н., доцент университета Тишрин, Латакия, Сирия, <https://orcid.org/0000-0003-3472-469>

Э.М. Акберрова – к.х.н., старший научный сотрудник, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж, ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, <https://orcid.org/00000003-3461-7335>

Ali M. Saud – Ph.D. (chemistry), Associate Professor at Tishreen University, Latakia, Syria, <https://orcid.org/0000-0003-3472-4691>, e-mail: ali_saud1900@live.com

E.M. Akberova – Ph.D. (chemistry), Senior Researcher, Military Educational and Scientific Centre of the Air Force “Air Force Academy named after professor N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin”, Voronezh, Lead Engineer at the Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, <https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>, e-mail: elmara_09@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 08.06.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 08.06.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.