



УДК 544.725:577.112.3

Влияние фенилаланина на структуру профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40

Голева Е. А., Васильева В. И., Селеменев В.Ф.,
Кузнецов В.А., Останкова И.В.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 22.03.2016 г.

Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследована микроструктура поверхности и объема профилированной сульфокатионообменной мембраны до и после контакта с ароматической аминокислотой фенилаланином. Установлено, что влияние фенилаланина приводит к уплотнению структуры мембраны вследствие уменьшения влагосодержания и гидрофобизации поверхности. Уменьшение количества и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны связано с образованием достаточно стабильных пространственных ассоциатов фенилаланина.

Ключевые слова: профилированная ионообменная мембрана, фенилаланин, ассоциативные структуры, растровая электронная микроскопия.

Influence of phenylalanine on structure of the profiled sulphocation-exchange membrane MK-40

Goleva E.A., Vasil'eva V.I., Selemenev V.F.,
Kuznetsov V.A., Ostankova I.V.

Voronezh State University, Voronezh

The surface and bulk morphology of a profiled sulfocation-exchange membrane is investigated before and after contact with aromatic amino acid phenylalanine via scanning electron microscopy. It is established that the influence of phenylalanine provokes compaction of the membrane structure due to a decrease in water content and surface hydrophobization. The decreased number and dimensions of macropores on the membrane surface and in its bulk is related to the formation of rather stable spatial associates of phenylalanine.

Keywords: profiled ion-exchange membrane, phenylalanine, associative structure, probe scanning microscopy.

Введение

Использование методов контроля за структурно-селективными свойствами мембран с целью определения пригодности конкретной мембраны для осуществления тех или иных процессов позволяет связать структурные характеристики мембран с их транспортными и распределительными свойствами [1, 2]. Комплексный анализ структурных свойств мембран в настоящее время все чаще проводится методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Морфологический

анализ микроструктуры по изображениям, полученным РЭМ, является эффективным методом для исследования и измерения локальных характеристик поверхности твердых тел [3]. Одной из наиболее важных, но все еще не в достаточной степени изученной областью использования компьютерного морфологического анализа РЭМ-изображений, является исследование изменения микроструктуры ионообменных мембран после воздействия различных внешних факторов. Механические и термические воздействия на ионообменник вызывают старение мембраны [4-6]. Огромное влияние на свойства мембран оказывает органическое отравление, т.е. негативные побочные эффекты от взаимодействия с органическими веществами [7]. Отравление ионообменных материалов при сорбции крупных органических ионов, красящих веществ и коллоидных частиц может приводить к изменению свойств поверхности (забиванию пор и блокировке ионогенных групп) мембран, используемых в электродиализных установках для деминерализации воды [8], электродиализной и диализной очистке белков [9] и аминокислот [10-13]. Причиной интереса к изучению влияния аминокислот на структурные свойства ионообменных мембран является интенсивное применение диализных и электродиализных технологий при выделении аминокислот из продуктов микробиологического синтеза. В последние годы для интенсификации мембранных процессов выделения и разделения компонентов в водных растворах используются ионообменные мембраны с механической модификацией поверхности, обладающие улучшенными транспортными характеристиками [14-19]. Выявление особенностей свойств профилированных ионообменных мембран, в частности, состояние их поверхности в содержащих аминокислоты растворах может быть использовано при совершенствовании мембранно-сорбционных технологий выделения аминокислот из промывных и сточных вод микробиологического производства.

Цель данной работы – установление влияния алкилароматической аминокислоты фенилаланина на структуру и свойства поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны.

Эксперимент

Объектом исследования являлась гетерогенная сульфокатионообменная мембрана МК-40 с геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью (рис. 1). Гетерогенные ионообменные мембраны представляют собой композиты ионообменных смол, полиэтилена низкого давления и армирующей ткани (капрон). Катионообменная мембрана МК-40, изготовленная на основе сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2×8, представляет собой композицию из полиэтилена и сульфированного сополимера стирола и дивинилбензола. Способ профилирования гетерогенных мембран в набухом состоянии разработан в ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» (г. Краснодар) и защищен патентом [18]. Образцы профилированных мембран изготавливались методом горячего прессования с получением заданного геометрического рельефа поверхности при температуре от 20 до 140°C, давлении 10-13 МПа и времени выдержки под давлением от 10 с до 10 мин, что не сопровождалось ухудшением физико-химических, транспортных и структурных характеристик мембран. Поверхность профилированной мембраны в сухом состоянии обычно представляет собой совокупность полусфер радиусом 0.5 мм, расположенных друг от друга на расстоянии 1.5 мм в шахматном порядке [20]. После набухания в воде в мембране образуются отдельные фазы: активная ион-проводящая фаза, в которой локализованы ионогенные группы (фаза геля или иони-

та) и непроводящая фаза инертного связующего полиэтилена. Поровое пространство между этими фазами заполнено равновесным раствором, который образует третью фазу.

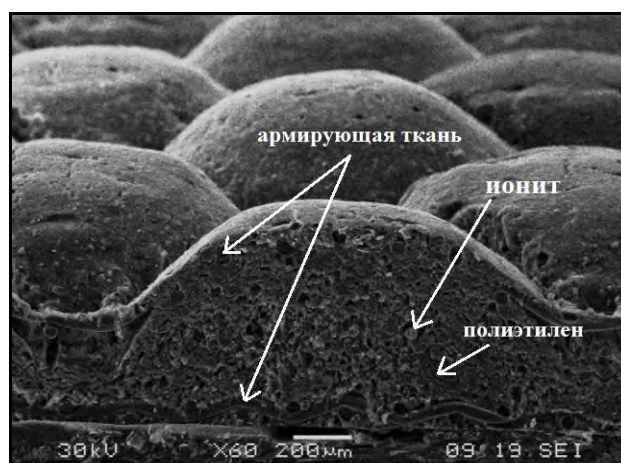


Рис. 1. РЭМ-изображение сечения кондиционированного образца профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в сухом состоянии при увеличении 60.

Микроструктуру мембран исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) с регулируемым давлением в камере с исследуемым образцом, что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность и срез мембран в рабочем набухом состоянии [21]. В известных работах [22-25] морфология поверхности ионообменных мембран методом РЭМ исследуется в режиме высокого давления, однако структура сухих мембран сильно отличается от их структуры в рабочем состоянии, так как набухание приводит к резкому увеличению объема пор, часто на 1–2 порядка [26]. Возможность изучения в рабочем набухом состоянии является преимуществом низковакуумного режима работы растрового электронного микроскопа.

Для получения количественной информации о величинах пористости и доли ионообменных участков был использован авторский программный комплекс, в котором реализованы методы цифровой обработки электронно-микроскопических фотографий ионообменных мембран [27]. Данная программа позволяет проводить количественный анализ микроструктуры объектов по серии разномасштабных РЭМ-фотографий образца, охватывающих весь диапазон размеров встречающихся структурных элементов. Пористость определяли как долю площади поверхности, занятой порами $P = (\sum S_i / S) \cdot 100\%$, где $\sum S_i$ – суммарная площадь поверхности пор, S – площадь сканируемого участка. Под радиусом поры понимали эффективный средневзвешенный радиус, учитывающий различную долю пор с отличающимися размерами $r = \sum r_i N_i / \sum N_i$, где r_i – значение i -го размера радиуса пор, N_i – количество пор одного размера. Подобным образом были рассчитаны доля и средневзвешенный радиус ионообменных участков, величины средневзвешенных характеристик элементов профиля (высоты и радиуса).

Сравнительный микроскопический анализ проводился для набухших образцов мембран после химического кондиционирования и после контакта с аминокислотой в течении 48 часов. Химическое кондиционирование мембран проводили по общепринятой методике [28] последовательной обработкой растворами кислот и щелочей и переводом в требуемую ионную форму – водородную. Модельные растворы готовили из реактивов классификации «ч.д.а.». Выбранный диапазон концен-

траций растворов фенилаланина составил 0.0010-0.1500 моль/дм³, максимальное значение концентрации ограничено его растворимостью 0.1792 моль/дм³ в воде.

Для определения динамической вязкости водных растворов фенилаланина использовали капиллярный вискозиметр с висязчим уровнем Уббелюде при диаметре капилляра 0.37 мм [29]. При определении вязкости растворов аминокислоты измеряли время истечения объемов растворителя и исследуемого раствора через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре 20°C.

Размер частиц в водных растворах фенилаланина исследовали методом динамического рассеяния света (фотонная корреляционная спектроскопия), основанного на анализе временной автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света [30]. Прибор Photocor-Complex (Россия) с источником света – гелий-неоновым лазером ($\lambda=633$ нм) мощностью 10 мВт позволяет проводить измерения размера частиц в диапазоне от 1 нм до 5 мкм [31]. Измерения распределения частиц по размерам в растворах фенилаланина проводили через 1 ч после их приготовления. Расшифровка полученных данных осуществлялась с учетом того, что информация о наличии частиц с радиусом более 10⁴ нм является не корректной и обусловлена высокой чувствительностью установки к разного рода частицам, загрязняющим систему.

Функциональный анализ сухих и набухших образцов мембран до и после контакта с аминокислотой проводили методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре Vertex-70 с однолучевой схемой фирмы Bruker (Германия) с использованием приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) в интервале волновых чисел 4000–550см⁻¹. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [32, 33]. Сопоставление спектров поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40пр после контакта с растворами различных концентраций фенилаланина проводилось методом базисной линии [33]. В качестве стандартных были выбраны полосы для мембраны в набухшем состоянии, присутствующие во всех спектрах: 1635 см⁻¹ (колебания ⁺NH₃ – групп, связанных с COO⁻ – группами); 3230 и 3290 см⁻¹ (валентные колебания групп –C=O в диссоциированной и недиссоциированной группе COOH).

Обсуждение результатов

Электронные микрофотографии поверхности и сечения кондиционированного образца мембраны в набухшем состоянии до и после контакта с раствором фенилаланина концентрацией 0.15моль/дм³ в течение 48 часов представлены на рис. 2.

Влияние фенилаланина на структуру профилированной мембраны заключается в её уплотнении, которое проявляется в уменьшении как высоты, так и радиуса элементов профиля поверхности (рис. 2). До контакта с аминокислотой радиус элемента профиля мембраны составлял 763.8 мкм, после – 650.3 мкм. Если после контакта с раствором минеральной соли высота профиля мембраны оставалась практически постоянной, то сорбция фенилаланина понижает средневзвешенное значение высоты профиля мембраны на 12.5% (рис. 3). Одной из причин уплотнения структуры мембраны после контакта с фенилаланином является ее значительная дегидратация, характеризующаяся значительным уменьшением влагосодержания: до контакта с аминокислотой влагеёмкость кондиционированного образца мембраны составляла 41.6%, после контакта – 22.7%.

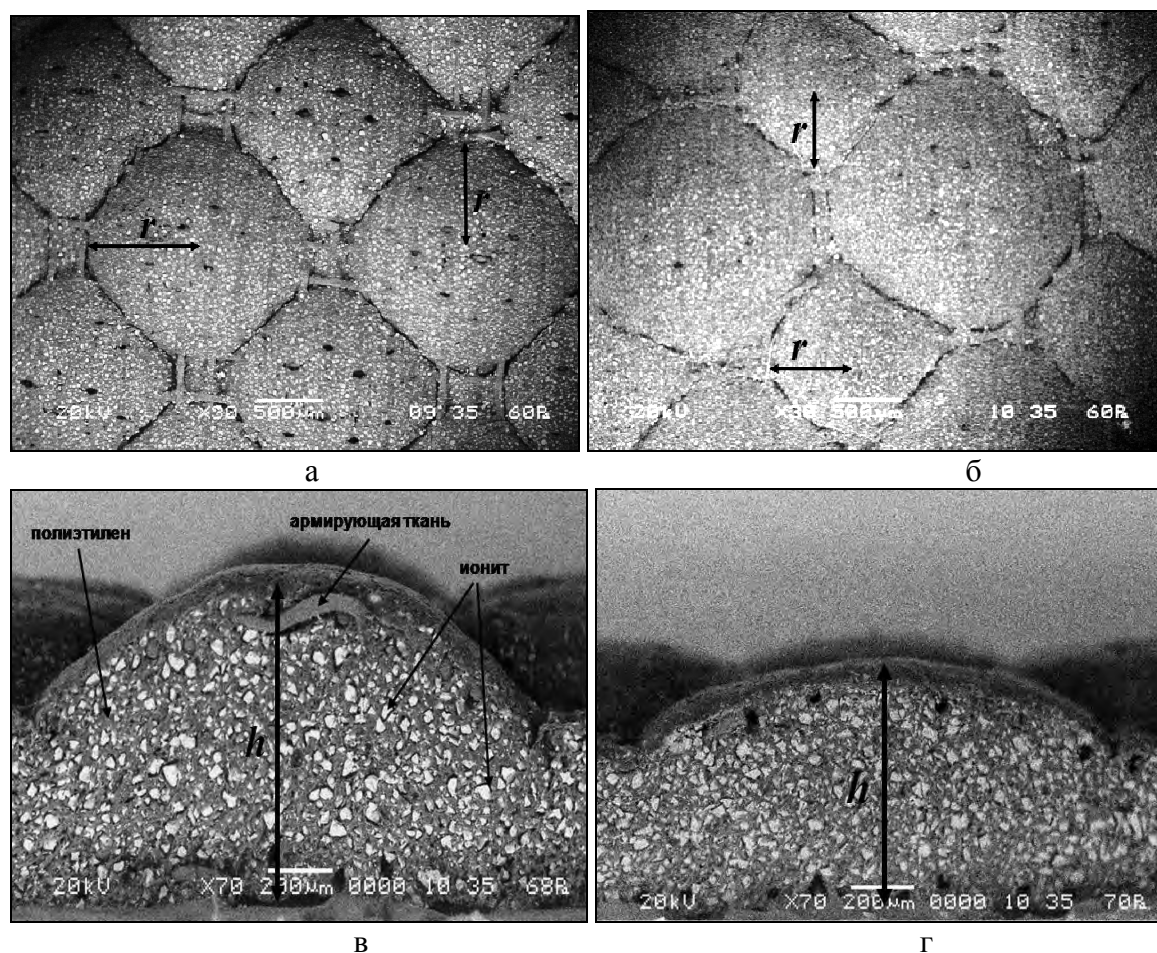


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности (а, б) и сечения (в, г) профилированной сульфокатионообменной мембраны в набухшем состоянии до (а, в) и после (б, г) контакта с раствором фенилаланина

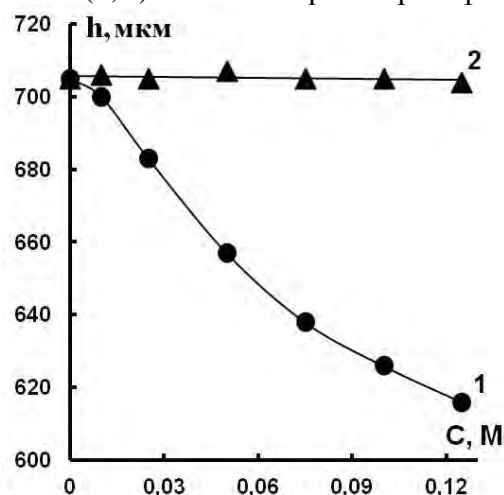


Рис. 3. Высота профиля сульфокатионообменной мембраны в набухшем состоянии после контакта с растворами фенилаланина (1) и хлорида натрия (2) различных концентраций в течение 48 час

Уплотнение структуры мембраны проявляется также в уменьшении как количества, так и размеров макропор на поверхности и в её объеме. Общая пористость поверхностного слоя и сечения мембраны в набухшем состоянии после контакта с фенилаланином уменьшается в 3 раза (табл.1).

Таблица 1. Доля макропор на поверхности и в объеме набухших образцов мембран МК-40пр.

Образец мембраны	Доля макропор, %		Средневзвешенный радиус пор, мкм	
	на поверхности	в сечении	на поверхности	в сечении
кондиционированный	8.0±0.06	16.0±0.04	3.47±0.2	4.41±0.2
после контакта с фенилаланином	2.7±0.05	5.7±0.03	2.68±0.3	3.78±0.3

Анализ гистограмм распределения пор по эффективным радиусам на поверхности и в сечении профилированной мембраны показывает, что после контакта с раствором аминокислоты происходит уменьшение размеров макропор (рис. 4). Гистограммы, характеризующие исходную мембрану, имеют достаточно широкое распределение радиусов пор по размерам с максимумами в области 2 мкм, что свидетельствует о неоднородности как поверхности, так и объема мембран. Гораздо более узкое распределение пор по размерам после контакта с фенилаланином свидетельствует о повышении однородности поверхности.

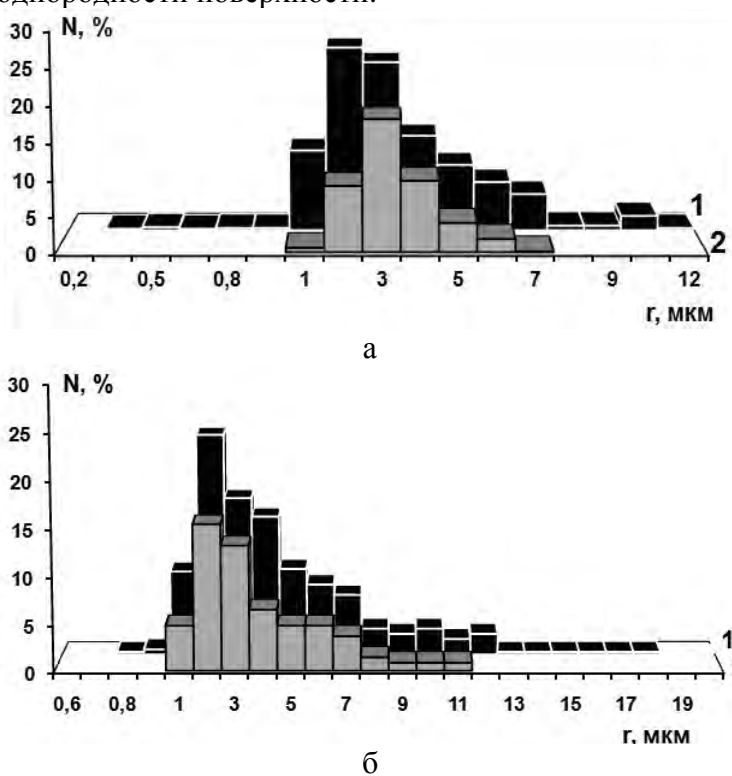


Рис. 4. Гистограммы распределения пор по эффективным радиусам на поверхности (а) и в сечении (б) профилированной сульфокатионообменной мембраны до (1) и после (2) контакта с раствором фенилаланина концентрации 0.15 моль/дм³ в течении 48 часов

Уменьшение пористости в фазе мембраны объясняется тем, что в растворе её внутриспорового пространства представляется вероятным образование достаточно стабильных сложных компактных ассоциативных структур фенилаланина. Известно, что для водных растворов ароматических аминокислот характерно образование ассоциатов в виде пачек (стэкинг-взаимодействия) за счет межплоскостных π - π взаимодействий, которые могут иметь гидрофобный характер [34-37]. Образование

ассоциативных структур может рассматриваться по аналогии с увеличением степени сшивки ионообменника [38].

Аргументом возможности образования ассоциатов фенилаланина являются полученные нами результаты анализа его водных растворов методами вискозиметрии и фотонной корреляционной спектроскопии. Зависимость реологических свойств растворов фенилаланина от концентрации носит сложный характер (рис. 5).

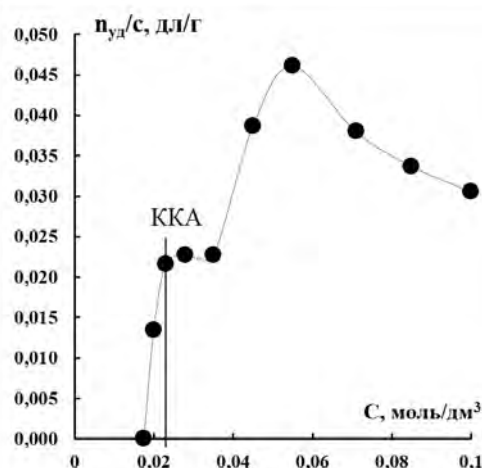


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов фенилаланина: ККА – критическая концентрация ассоциации

В области разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость приведенной вязкости от концентрации аминокислоты, что свидетельствует о процессе образования димеров и более крупных ассоциатов фенилаланина. Известна способность фенилаланина к мицеллообразованию при ККМ=22 ммоль/дм³ [39, 40] за счет образования водородных связей между аминокарбоксильными группировками и молекулами воды с ориентацией гидрофобных радикалов аминокислоты наружу [41]. В этой области концентраций наблюдается плато, указывающее на формирование устойчивых конфигураций ассоциатов. Дальнейшее увеличение приведенной вязкости растворов соответствует концентрационной области дальнейшего роста количества частиц в ассоциате. После достижения максимального значения наблюдается резкое уменьшение величин приведенной вязкости, что свидетельствует об уплотнении образованных аминокислотных ассоциатов.

Гистограммы, характеризующие распределение ассоциатов фенилаланина по гидродинамическим радиусам в водных растворах разной концентрации, приведены на рис. 6. В разбавленных растворах с концентрацией меньше ККА выявлено существование структур с радиусами в диапазонах 1-2 нм и 20-50 нм. Области плато концентрационной зависимости приведенной вязкости соответствуют ассоциаты аминокислоты с гидродинамическими радиусами 20-50 нм и 90-100 нм, а частицы с $r_h=1-2$ нм практически исчезают. Дальнейшее увеличение концентрации фенилаланина в растворе приводит к уменьшению содержания агрегатов с радиусом 90-100 нм, а также к появлению более крупных с $r_h=150-200$ нм, максимальное содержание которых соответствует области экстремума приведенной вязкости. Уплотнение аминокислотных ассоциатов сопровождается увеличением содержания частиц гидродинамическим радиусом 90-100 нм.

Возможная схема самоорганизующихся структур в исследуемой системе фенилаланин-сульфокатионообменная мембрана представлена на рис. 7.

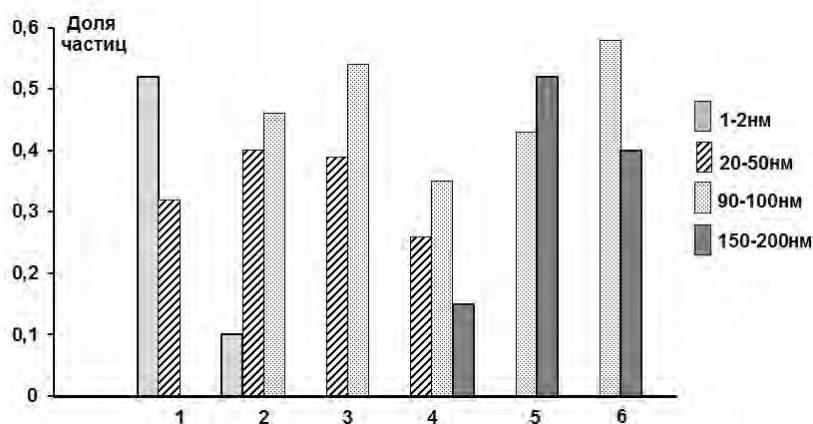


Рис. 6. Гистограмма распределения ассоциатов фенилаланина по гидродинамическим радиусам в водных растворах с концентрацией 0.010 (1), 0.020 (2), 0.030 (3), 0.045 (4), 0.060 (5) и 0.070 (6) моль/дм³.

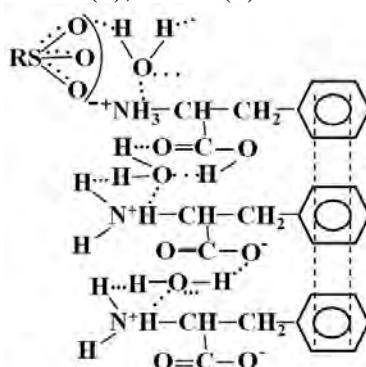


Рис. 7. Возможная схема образования самоорганизующихся ассоциативных структур в системе фенилаланин-сульфокаатионообменная мембрана.

Анализ спектрограмм поверхности профилированной сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в набухшем и сухом состояниях до и после сорбции фенилаланина подтвердил достоверность образования ассоциатов, что проявляется в появлении дополнительных полос поглощения в области 3500-3000 и 1800-1400 см⁻¹ (рис. 8). Максимумы поглощения при 3230 и 1732 см⁻¹, 3290 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями групп –C=O в связанной с молекулами воды диссоциированной и недиссоциированной группе COOH, соответственно. Колебания аминогрупп сорбированной аминокислоты проявляются в диапазонах: 3430-3400 см⁻¹ (валентные колебания ⁺NH₃-группы, связанной с молекулами воды), 1650-1610 и 1540-1300 см⁻¹ (соответственно ассиметричные и симметричные деформационные колебания ⁺NH₃-группы). На сорбат-сорбатное взаимодействие за счет реализации диполь-дипольных взаимодействий в фазе мембраны указывает появление максимума поглощения при 1635 и 3010 см⁻¹ (колебания ⁺NH₃ – групп, связанных с COO⁻-группами). Ассоциация фенилаланина за счет гидрофобных взаимодействий (стекинг-взаимодействия) подтверждается смещением максимума полосы поглощения, характерного для колебания бензольного кольца в коротковолновую область спектра от 3080-3060 к 3060-3040 см⁻¹.

ИК-спектры полученные для мембраны в сухом состоянии характеризуются более прочными связями с смещением частот поглощения: 3028, 1556 и 3064 см⁻¹ колебания ⁺NH₃-групп, связанных с COO⁻ группами и COOH, соответственно; 1622 и 1492 см⁻¹ ассиметричные и симметричные деформационные колебания ⁺NH₃-

группы; 1407 и 1691 cm^{-1} валентные колебания групп $-\text{C}=\text{O}$ в диссоциированной и недиссоциированной группе COOH , соответственно.

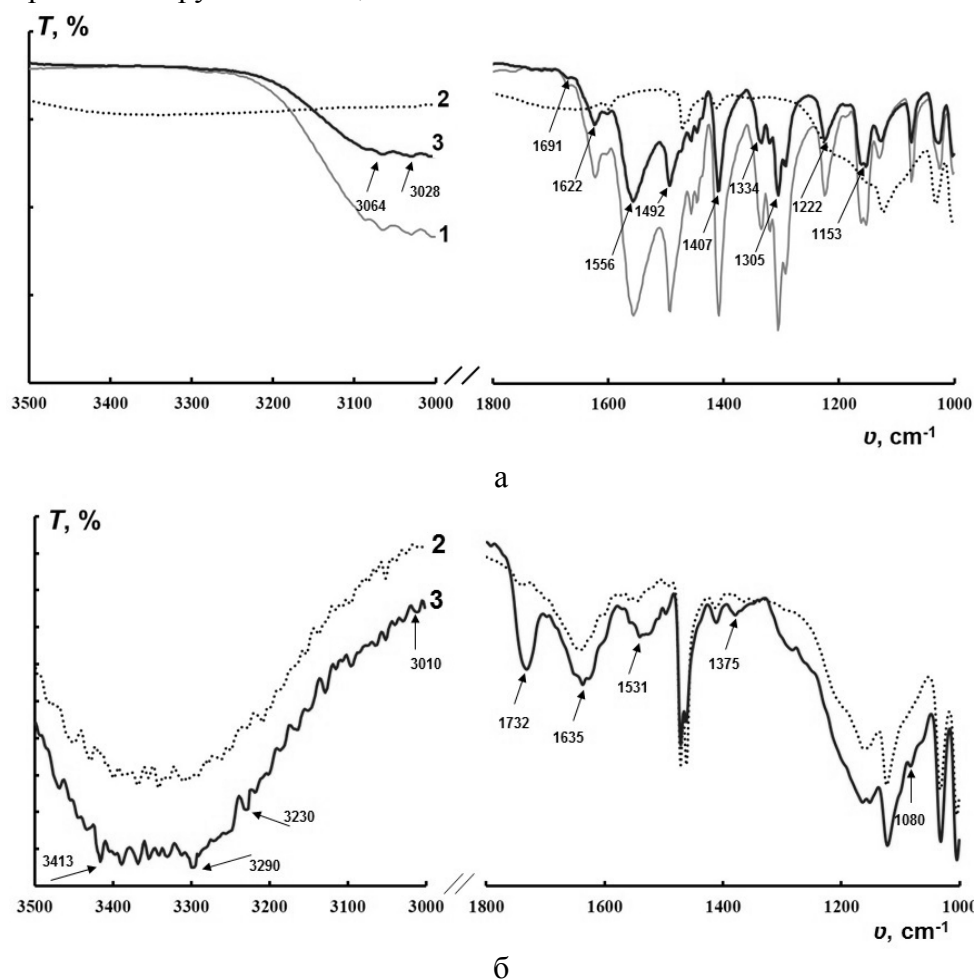


Рис. 8. ИК-спектры фенилаланина (1) в свободном состоянии, сульфокатионообменной мембраны МК-40пр в сухом (а) и набухшем (б) состоянии до (2) и после (3) контакта с раствором фенилаланина концентрации $C_0(\text{Phe})=0,025$ моль/ дм^3 в течение 48 часов.

Сопоставление спектров поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40пр после контакта с растворами различных концентраций фенилаланина, проведенное методом базисной линии показало, что с увеличением концентрации аминокислоты в спектрах наблюдалось постепенное увеличение интенсивности максимумов поглощения, что указывает на более интенсивное взаимодействие фенилаланина с мембраной (рис. 9).

Характер изменения микроструктуры мембраны вследствие образования ассоциативных структур на поверхности и в объеме оказывает большое влияние на эксплуатационные свойства: увеличивается электросопротивление мембран, снижается трансмембранный перенос. Снижение диффузионной проницаемости сульфокатионообменной профилированной мембраны после длительной эксплуатации при разделении аминокислот и минеральных компонентов, установленное в работе [12], объясняется изменением характеристик ее микроструктуры.

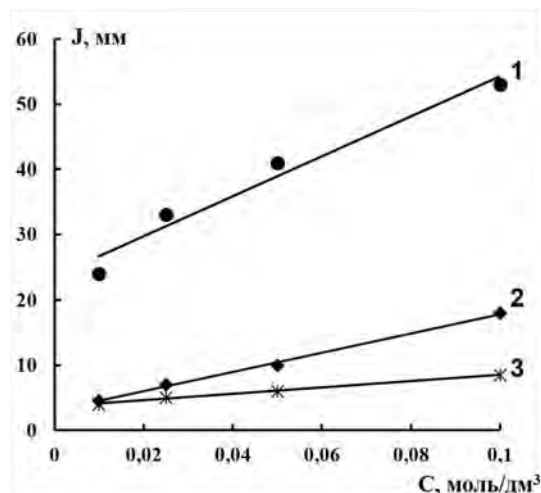


Рис. 9 Изменение величины пиковой интенсивности от концентрации фенилаланина для групп $^+\text{NH}_3\text{...COO}^-$ (1) и $-\text{C}=\text{O}$ в недиссоциированной (2) и диссоциированной (3) группе COOH в спектре мембраны МК-40пр.

Заключение

Проведено исследование микроструктуры сульфокатионообменной профилированной мембраны в набухшем состоянии методом растровой электронной микроскопии. Выявлены различия порового состава поверхности и объема образцов профилированной мембраны до и после контакта с ароматической аминокислотой фенилаланином.

После контакта с фенилаланином визуализировано уплотнение структуры, проявляющееся в уменьшении как высоты, так радиуса элементов профиля мембраны, что связано с уменьшением влагосодержания мембраны и гидрофобизацией ее поверхности.

Установлено уменьшение количества и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны вследствие образования достаточно стабильных сложных компактных ассоциативных структур фенилаланина на поверхности и в растворе внутрипорного пространства мембраны. Достоверность образования ассоциатов в растворах ароматической аминокислоты доказана методом динамического рассеяния света и вискозиметрическими измерениями. Ассоциация фенилаланина за счет гидрофобных взаимодействий в фазе мембраны подтверждена методом ИКС.

Результаты исследований методами ИК спектроскопии и РЭМ получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

Список литературы

1. Хатайбе Е.В., Нечаев А.Н., Трусов Л.И., Свитцов А.А. и др. // *Критические технологии. Мембраны*. 2002. № 16. С.3-9.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М. Мир. 1999. 513 с.
3. Соколов В.Н., Разгулина О.В., Юрковец Д.И., Чернов М.С. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2007. № 7. С. 60-65.
4. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 9. С. 27-34.
5. Васильева В. И., Акберова Э. М., Шапошник В.А., Малыхин М.Д. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 8. С. 875-883.

6. Акберова Э.М., Малыхин М.Д. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 232-239.
7. Lindstrand V. // *Desalination*. 2000. Vol. 128. pp. 91-102.
8. Ласкорин Б.Н. Деминерализация методом электродиализа. М. Госатомиздат. 1963. 361 с.
9. Separation of proteins using electro dialysis – isoelectric focusing combination. Patent US. № 4441978. 1984.
10. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф., Бледных В.М. // *Журн. прикл. химии*. 1986. Т. 59. № 1. С. 140-145.
11. Resbert S., Pourselly G., Sandeaux R., Gavach C. // *Desalination*. 1998. Vol. 120. No 3. pp. 235-245.
12. Elisseeva T. V., Shaposhnik V. A., Luschik I. G. // *Desalination*. 2002. Vol. 149. No 1-3. pp. 405-409.
13. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Теучев А.Ю., Лущик И.Г. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. № 2. С. 195-201.
14. Васильева В.И., Голева Е.А. // *Журн. физ. химии*. 2012. Т. 86. № 11. С. 1852-1858.
15. Васильева В.И., Голева Е.А. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 11. С. 1925.
16. Васильева В.И., Заболоцкий В. И., Шапошник В.А., Селеменов В.Ф. и др. Патент РФ. № 2457894. 2012.
17. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. № 10. С. 1185-1192.
18. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Патент РФ. № 2284851. 2006.
19. Tsobkallo K., Vasil'eva V., Kakiage M., Uehara H. et al. // *Journal of Macromolecular Sci. Part B: Physics*. 2006. Vol. 45B. No 3. pp. 407-415.
20. Лоза С.А. Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2008. 175 с.
21. Васильева В.И., Крапина Н.А., Малыхин М.Д. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 2. С. 51-61.
22. Лопаткова Г.Ю. Дис. канд. хим. наук. Краснодар. 2006. 185 с.
23. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А., Гречкина М.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 2. С. 260-271.
24. Сирота Е.А., Крапина Н.А., Васильева В.И., Малыхин М.Д. и др. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2011. Т. 2. С. 53-59.
25. Tsobkallo K., Vasil'eva V., Khizhnyak S., Pakhomov P. et al. // *Polymer*. 2003. Vol. 44. No 5. pp. 1613-1618.
26. Вольфович Ю.М., Лужин В.К., Ванюлин А.Н., Школьников Е.И. и др. // *Электрохимия*. 1984. Т. 20. Вып. 2. С. 656-664.
27. Сирота Е.А., Крапина Н.А., Васильева В.И. Свидетельство о государственной регистрации компьютерной программы № 2012610185. 2012.
28. Березина Н.П. Физико-химические свойства ионообменных материалов: практикум. Краснодар. 1999. 82 с.
29. ГОСТ Р 53708-2009. Нефтепродукты. Жидкости прозрачные и непрозрачные. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. М. Стандартинформ, 2010. 20 с.
30. Pecora V.J. Dynamic light scattering: Applications of Photon Correlation spectroscopy. New York and London: Plenum Press. 1985.
31. Электронный ресурс. URL: <http://www.photocor.ru/>
32. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М. Мир. 1987. 188 с.
33. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменов В.Ф., Завьялова Т.А. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж. 1989. 208 с.
34. Пюльман Б. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. М. Мир. 1981. 580 с.
35. Абрисимов В.К., Агафонов А.В., Чумакова Р.В. Биологически активные вещества в растворах: структура, термодинамика, реакционная способность. М. Наука. 2001. 403 с.
36. Биохимическая термодинамика / Под ред. М. Джоунса. М. Мир. 1982. 440 с.
37. Котова Д.Л. Дис. докт. хим. наук. Воронеж. 2004. 356 с.
38. Котова Д.Л., Селеменов В.Ф., Крысанова Т.В., Зяблов А.Н. // *Журн. физ. химии*. 1998. Т. 72. № 9. С. 1676-1680.
39. Хохлова О.Н. // *Жур. физ. химии*. 2010. Т. 84. № 5. С. 956-959.
40. Карлашова Т.С., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 4. С. 648-653.

41. Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // *Журнал структурной химии*. 2015. Т. 56ю № 6. С.1111-1115.

References

1. Hataybe E.V., Nechaev A.N., Trusov L.I., Switsov A.A. et al., *Critical technologies. Membrane*, 2002, No 1, pp. 3-9.
2. Mulder M., Introduction to membrane technology, M., Mir, 1999, 513 p.
3. Sokolov V.N., Razgulina O.V., Yurkovets D.I., Chernov M.S., *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2007, No 7, pp. 60-65.
4. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Zhil'zova A.V., Chernijh E. I. et al., *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, No 9, pp. 27-34.
5. Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Shaposhnik V.A., Malykhin M.D. *Electrochemistry*, 2014, Vol. 50, No 8, pp. 875-883.
6. Akberova E.M., Malykhin M.D., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 232-239.
7. Lindstrand V., *Desalination*, 2000, Vol. 128, pp. 91-102.
8. Laskorin B.N., *Desalination by electro dialysis*, M., Gosatomizdat, 1963, 361 p.
9. Separation of proteins using electro dialysis – isoelectric focusing combination, Patent US, No 4441978, 1984.
10. Zabolotskiy V.I. Gnusin, N.P., El'nikova L.F., Blednyh V.M., *Zhurn. prikl. himii*, 1986, Vol. 59, No 1, pp. 140-144.
11. Resbert S., Pourselly G., Sandeaux R., Gavach C., *Desalination*, 1998, Vol. 120, No 3, pp. 235-245.
12. Elisseeva T.V., Shaposhnik V.A., Luschik I.G., *Desalination*, 2002, Vol. 149, No 1-3, pp. 405-409
13. Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V., Tekuchev A.U., Luschik I.G. *Electrochemistry*, 2001, Vol. 37, No 2, p. 195.
14. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., *J. of Physical Chemistry*, 2012, Vol. 86, No 11, pp. 1852-1858.
15. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., *J. of Physical Chemistry*, 2013, Vol. 87, No 11, pp. 1925.
16. Vasil'eva V.I., Zabolotskiy V.I., Zhapozhnik V.A., Selemenov V.F. et al., Patent RF, No 2457894, 2012.
17. Zabolotskiy V.I., Loza S.A., Zharafan M.V., *Electrochemistry*, 2005, Vol. 41, No 10, pp. 1185-1192.
18. Zabolotskiy V.I., Loza S.A., Zharafan M.V., Patent RF, No 2284851, 2006.
19. Tsobkallo K., Vasil'eva V., Kakiage M., Uehara H., et al., *Journal of Macromolecular Sci. Part B: Physics*, 2006, Vol. 45B, No 3, pp. 407-415.
20. Loza S.A. Diss. cand. chem. nauk. Krasnodar, 2008, 175 p.
21. Vasil'eva V.I., Kranina N.A., Malykhin M.D. et al., *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2013, No 2, pp. 51-61.
22. Lopatkova G.U., Diss. cand. chem. nauk. Krasnodar, 2006, 185 p.
23. Vasil'eva V.I., Bityutskaya L.A., Zaichenko N.A., Grechkins M.V. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 2, pp. 260-271.
24. Sirota E.A., Kranina N.A., Vasil'eva V.I., Malykhin M.D. et al., *Vestnik VGU. Seriya: Chemistry. Biology. Pharmacy*, 2011, Vol. 2, pp. 53-59.
25. Tsobkallo K., Vasil'eva V., Khizhnyak S., Pakhomov P. et al., *Polymer*, 2003, Vol. 44, No 5, pp. 1613-1618.
26. Volkovich Yu.M., Luzhin V.K., Vanyulin A.N., Shkol'nikov E.I. et al., *Electrochemistry*, 1984, Vol. 20, No 2, pp. 656-664.
27. Sirota E.A., Kranina N.A., Vasil'eva V.I., The certificate № 2012610185, 2012.
28. Berezina N.P., Physico-chemical properties of ion-exchange materials workshop, Krasnodar, 1999, 82 p.
29. GOST R 53708-2009, Petroleum products. Liquids transparent and opaque. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity, Moscow, STANDARTINFORM, 2010. 20 p.
30. Pecora B.J. Dynamic light scattering: Applications of Photon Correlation spectroscopy, New York and London: Plenum Press, 1985.
31. URL: <http://www.photocor.ru/>

32. Nakanishi K., *Infrared spectroscopy and structure of organic compounds*, M., Mir, 1987, 188 p.
33. Uglyanskaya V.A., Chikin G.A., Selemenev V.F., Zavyalova T.A., *Infrared spectroscopy of ion-exchange materials*, Voronezh, 1989. 208 p.
34. Pullman B. *Intermolecular interactions: from diatomic molecules to biopolymers*. M., Mir, 1981, 580 p.
35. Abrosimov V.K., Agafonov A.V., Chumakova R.V., *Biologically active substances in solutions: the structure, thermodynamics, reactivity*, M., Nauka, 2001, 403 p.
36. *Biochemical thermodynamics / under edition M. Jones*, M., Mir, 1982, 440 p.
37. Kotova D.L. *Diss. doc. chem. nauk. Voronezh*, 2004, 356 p.
38. Kotova D.L., Selemenev V.F., Krysanova T.A., Zyablov A.N., *J. of Physical Chemistry*, 1998, Vol. 72, No 9, pp. 1676-1680.
39. Khokhlova O.N., *J. of Physical Chemistry*, 2010, Vol.84, No 5, pp. 956-959.
40. Karlashova T.S., Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol.14, No 4, pp. 648-653.
41. Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., *J. of Structural Chemistry*, 2015, Vol.56, No 6, pp. 1111-1115.

Голева Елена Алексеевна – старший лаборант кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета ВГУ, Воронеж

Кузнецов Вячеслав Алексеевич — д.х.н., проф. кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов Воронежского государственного университета, Воронеж

Останкова Ирина Валерьевна – ассистент кафедры высокомолекулярных и коллоидных соединений химического факультета ВГУ, Воронеж

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронеж

Goleva Elena A. – the teaching assistant of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: vorobjeva_ea@mail.ru

Vasil'eva Vera I. – Dr. Sc. Chem. The professor of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: viv155@mail.ru

Kuznetsov Vyacheslav A. — Dr. Sci., professor of chair of polymer sciences and colloids, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: kuznets@comch.ru

Ostankova Irina V. — assistant Professor of Hing- molecular Connections and Colloidal Connections chair, Voronezh State University, e-mail: vms159@mail.ru

Selemenev Vladimir V. – doctor of science, professor, head of Department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh