



УДК 541.13:541.183.12

## Влияние природы ионогенных групп катионообменных мембран на колебательную неустойчивость концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах при высокоинтенсивных токовых режимах

Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Васильева В.И.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 26.11.2009 г.

### Аннотация

Предложен способ *in situ* локально-распределительного анализа колебательного концентрационного поля в растворе методом лазерной интерферометрии, основанный на одновременном цифровом описании колебаний нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства. Сравнение характеристик «сигнал/шум», полученных при изучении колебательной неустойчивости концентрационного поля в электромембранных системах, выявило зависимость шумовой составляющей сигнала от природы ионогенных групп мембран, плотности тока и их ориентации в гравитационном поле.

**Ключевые слова:** концентрационное поле, лазерная интерферометрия, электромембранные системы, ионогенные группы, диссоциация воды

The way *in situ* the local-distributive analysis of an oscillatory concentration field in a solution by a laser interferometry method, based on the simultaneous digital description of fluctuations of several interferences fringes in any point of space is offered. Comparison of characteristics "the signal/noise" received at studying of oscillatory instability of a concentration field in electromembranes systems, has revealed dependence of a noise component of a signal on density of a current, the nature ionogenes groups of membranes and their orientation in a gravitational field.

**Keywords:** concentration field, laser interferometry, electromembrane system, ionogenes groups, water dissociation

### Введение

Развитие вторичных конвективных течений и установление автоколебательного характера концентрационного поля на границе мембрана-расвор являются одной из причин роста интенсивности массопереноса в электромембранной системе (ЭМС) при токах, превышающих предельную диффузионную величину [1]. Сравнительный анализ возникновения и развития колебательной неустойчивости концентрационного поля в ЭМС с катионообменными мембранами, содержащими ионогенные группы разной природы, представляет актуальную научную задачу, так как целенаправленный

подбор ионообменных материалов для проведения интенсивных режимов электродиализа способствует повышению его эффективности.

В первых работах по исследованию конвективной неустойчивости в ЭМС различной природы с использованием шлиррен-метода более интенсивная конвекция в растворе вблизи межфазной границы катионообменной мембраны МК-40 по сравнению с анионообменной МА-40 объяснялась неодинаковой гидратацией катионов и анионов, а также образованием на поверхности анионообменной мембраны пленок с пониженной концентрацией ионогенных групп [2]. Связь характера конвекции с природой мембран была подтверждена в более систематических исследованиях с помощью лазерной интерферометрии [1,3-8]. Певницкой М.В. и Ивановой С.Н. [4, 5] установлено, что отношение тока регистрации гидродинамической неустойчивости к предельному току  $i_{lim}$  катионообменных мембран МК-40 и МК-41 лежит в области значений (1,27-1,33)  $i_{lim}$ , хотя сульфо- и фосфорнокислые группы различаются по степени диссоциации и взаимодействию с водой. Анализ апериодических автоколебаний при электродиализе в секции обессоливания в работах Козадеровой О.А. и Шапошника В.А. [7-8] показал, что фосфорнокислотные катионообменные мембраны генерируют спектр колебаний большей амплитуды и частоты по сравнению с сульфокислотными мембранами.

Результаты исследования электромембранных систем при различной ориентации относительно гравитационного поля Земли методом лазерно-интерферометрического локального анализа позволили принципиально расширить представления о состоянии примембранных слоев. Установлено, что автоколебательный характер концентрационного поля в ЭМС при устойчивой и неустойчивой концентрационно-температурной стратификации связан с возникновением конвективной неустойчивости разной природы, масштаба и интенсивности, которые определяются электрическими, гидродинамическими и геометрическими параметрами ЭМС [1,6, 9, 10].

Задача настоящей работы состоит в исследовании влияния природы ионогенных групп мембран на образование и развитие колебательной неустойчивости концентрационного поля в растворах стратифицированных электромембранных систем.

## Методика эксперимента

### Методы изучения флуктуационной динамики концентрационного поля.

#### Локально-распределительный динамический анализ растворов.

Исследование колебательного концентрационного поля в растворе на границе с мембраной проводили методом лазерной интерферометрии с использованием интерферометрической установки типа Маха-Цендера [11]. Изменение концентрации  $\Delta C$ , связанное с изменением показателя преломления раствора  $\Delta n$ , выразилось через относительное смещение интерференционных полос  $S$ :

$$S = \frac{\Delta n \cdot l}{\lambda} ; \quad S = \gamma \cdot \Delta C \cdot l, \quad (1)$$

где  $l$  – толщина оптической ячейки по направлению прохождения света,  $\lambda$  – длина волны монохроматического источника света,  $\gamma$  – коэффициент чувствительности определения, который определялся при предварительной градуировке

интерферометра. В работе использовались величины смещения интерференционных полос  $S = \Delta y / b$ , нормированные на расстояние между максимумами оптической плотности двух соседних полос  $b$ , так как абсолютные смещения  $\Delta y$  различны для разных плоскостей наблюдения.

Результаты измерений флуктуаций интерференционных полос записывали в виде временных рядов длиной  $(2-3) \cdot 10^3$  отсчетов. Для этого интерференционная картина регистрировалась видеокамерой с частотой дискретизации 15 Гц, которая затем была представлена в цифровом виде. Для оцифровки результатов использовали программное обеспечение, основанное на регистрации изменения интенсивности цвета в локальных точках и одновременном цифровом описании флуктуаций нескольких интерференционных полос в произвольной точке пространства.

Измерение полезной и шумовой составляющей аналитического сигнала. При высокоинтенсивных токовых режимах формирование концентрационного поля в электромембранных системах сопровождалось генерацией шумов, экспериментально проявлявшихся в динамических нерегулярностях смещения интерференционной полосы. В связи с этим возникала неопределенность, связанная с детектированием и декодированием аналитического сигнала (смещения интерференционной полосы).

При декодировании интерференционной картины в качестве полезной компоненты сигнала рассматривалось среднее значение смещения интерференционной полосы. Шум вызывал смещение интерференционной полосы в растворе на границе с мембраной относительно средней величины  $\bar{S}$ . Мгновенные изменения смещения принимали как положительные, так и отрицательные значения.

Фактор шума важен в области предела обнаружения аналитического сигнала. Шум может настолько перекрывать полезный сигнал, что последний может стать трудноразличимым. Такие данные обычно характеризуют отношением «полезный сигнал/шум». В аналитической химии отношением сигнал-шум является отношение разности средних значений сигнала ( $\bar{X}_S$ ) и шума ( $\bar{X}_N$ ) к их дисперсии  $s(\Delta \bar{X})$  [12, с. 71]:

$$S/N = \frac{\bar{X}_S - \bar{X}_N}{s(\Delta \bar{X})} \quad (2)$$

$$s^2(\Delta \bar{X}) = \left[ \frac{1}{N_S - N_N - 2} \right] \left[ \frac{1}{N_S} + \frac{1}{N_N} \right] [s_S^2(N_S - 1) + s_N^2(N_N - 1)], \quad (3)$$

где  $\bar{X}_S$  – среднее значение величины сигнала;  $\bar{X}_N$  – среднее значение величины шума;  $N_S$  – число измерений сигнала;  $N_N$  – число измерений шума;  $(N_S + N_N - 2)$  – число степеней свободы;  $s_S^2$  – дисперсия сигнала;  $s_N^2$  – дисперсия шума.

Расчет полезной компоненты сигнала ( $\bar{X}_S$ ), доверительного интервала и дисперсии был осуществлен с помощью рутинной программы системы компьютерной математики Matlab [13]. Члены выборочной совокупности экспериментальных значений шума определялись как абсолютное значение разности между мгновенным максимальным значением смещения интерференционной полосы и ее средней величиной. Затем были оценены параметры распределения шума (среднее значение  $\bar{X}_N$ , дисперсия и доверительный интервал).

**Фурье-анализ флуктуаций концентрационного поля.** Традиционно применяемый при исследовании шумов Фурье-анализ [14, с.477] хорошо приспособлен для описания стационарных процессов, характеризующихся гладкими функциями.

Первичные данные, представляющие собой функцию времени, после обработки с помощью быстрого преобразования Фурье были получены в виде набора частот. Для оценки энергетического вклада различных частотных компонент был использован Фурье-спектр мощности, который для сигналов, имеющих шумовую природу с непрерывным спектром, содержащим широкий набор частотных компонент, состоит из участков вида  $P \sim f^{-n}$ , являющихся линейными функциями в двойных логарифмических координатах с коэффициентом наклона  $n$ . Проведённые преобразования позволяют исследовать структуру шумов, возникающих в растворе на границе с мембраной при высокоинтенсивных токовых режимах [15].

**Электромебранная система.** В настоящей работе особенности формирования концентрационного поля при высокоинтенсивных токовых режимах были изучены в стратифицированных электромебранных системах, содержащих наиболее широко используемую сульфокатионообменную мембрану МК-40 и более слабо изученную фосфорнокислотную мембрану МК-41. Первая изготовлена на основе сильнокислого катионообменника КУ-2, имеющего в своем составе  $-\text{SO}_3\text{H}$  активные группы. Мембрана МК-41 изготовлена на основе среднекислого катионообменника КФ-1, ионогенными группами которого являются  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ , имеющими две ступени диссоциации с  $\text{p}K_1=2,3$  и  $\text{p}K_2=6,9$ . Использование мембраны МК-41 в электродиализном аппарате может быть перспективно по сравнению с МК-40, так как, являясь более эффективным генератором водородных ионов, она уменьшает опасность осадкообразования из-за снижения pH раствора в камере концентрирования [7].

Эксперименты были проведены в электродиализаторе, разделенном на семь секций чередующимися катионообменными МК и анионообменными мембранами МА-40 производства ОАО «Щекиноазот» (рис. 1). Высота мембранного канала  $L$  составляла  $4,2 \cdot 10^{-2}$  м, ширина  $2,4 \cdot 10^{-2}$  м, межмембранное расстояние  $h$   $2,0 \cdot 10^{-3}$  м. Раствор хлорида натрия концентрации  $10^{-2}$  М подавался в канал со скоростью  $1,3 \cdot 10^{-3}$  м/с, что соответствовала ламинарному режиму течения ( $\text{Re}=2$ ). Электродиализ проводили в гальваностатическом режиме.

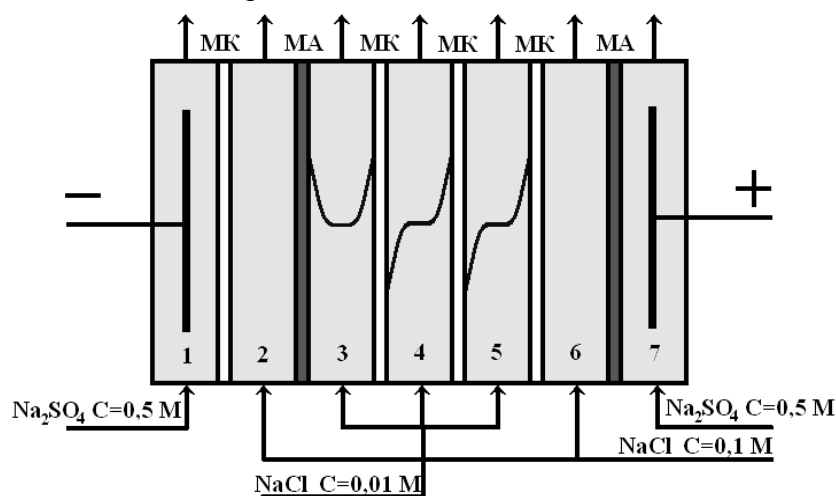


Рис. 1. Семисекционный электродиализный аппарат

Исследуемая секция 4 состояла из однотипных катионообменных мембран, имеющих одинаковые электро- и теплофизические характеристики, что позволило рассматривать мембрану со стороны катода как индивидуальную [10]. Так как у исследуемой мембраны происходило обессоливание, а у мембраны со стороны анода – концентрирование, то концентрационных изменений в середине мембранного канала не происходило. В связи с этим градиенты концентрации и температуры локализованы у межфазных границ, что уменьшает неравномерность распределения внутренних источников теплоты, формирующих нелинейную среду и конвективную неустойчивость.

В первом случае ток был направлен таким образом, что противоионы двигались вверх, обеднённый диффузионный слой находился под мембраной и электромембранная система находилась в состоянии устойчивой концентрационно-температурной стратификации, то есть конвективные потоки не возникали при любой величине градиентов концентрации и (или) температуры. В случае неустойчивой стратификации обессоливание раствора происходило над горизонтально расположенной мембраной и в системе при определённых условиях могли возникать самопроизвольные вторичные (сопряжённые) конвективные течения.

Для получения температурной характеристики у поверхности мембраны была установлена дифференциальная медь-константовая термопара. Один спай термопары располагался на расстоянии  $3 \cdot 10^{-4}$  м от поверхности изучаемой мембраны, а другой – находился в среде с характеристической температурой таяния льда. Минимально определяемая разность температур составила  $0,02^\circ\text{C}$ .

## Результаты и их обсуждение

Выявлены заметные различия формирования автоколебательного концентрационного поля в зависимости от природы ионогенных групп исследуемых мембран. При устойчивой стратификации ЭМС колебания концентрационного профиля в растворе на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 возникали при превышении предельной диффузионной плотности тока в 1,3-1,5 раза. В отличие от нее зарождение конвективной неустойчивости у фосфорнокислотной мембраны МК-41 было обнаружено при значительно больших токах  $i > 3i_{lim1}$ , где  $i_{lim1}$  – ток, соответствующий первому изменению наклона вольтамперной кривой для исследуемой мембраны.

На границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 генерируются колебания большей амплитуды и частоты по сравнению с фосфорнокислотной мембраной МК-41. Значения амплитуды и средней частоты колебаний интерференционных полос, вызванных появлением мелкомасштабных конвективных вихрей при неустойчивой стратификации системы, в области незначительного превышения предельной плотности тока практически совпадали для обеих мембран (рис.2). Однако, при токах, превышающих предельную диффузионную величину в 7-10 раз, амплитуда и период колебаний были значительно выше для сульфокатионообменной мембраны.

Сравнение характеристик «сигнал-шум» в ЭМС с разной природой ионогенных групп мембран при различной ориентации их в гравитационном поле выявило более значительную шумовую составляющую сигнала для сульфокатионообменной мембраны МК-40 по сравнению с фосфорнокислотной

мембраной МК-41 (рис.3). Для обеих мембран отношение «сигнал-шум» имело минимальные значения при неустойчивой стратификации системы.

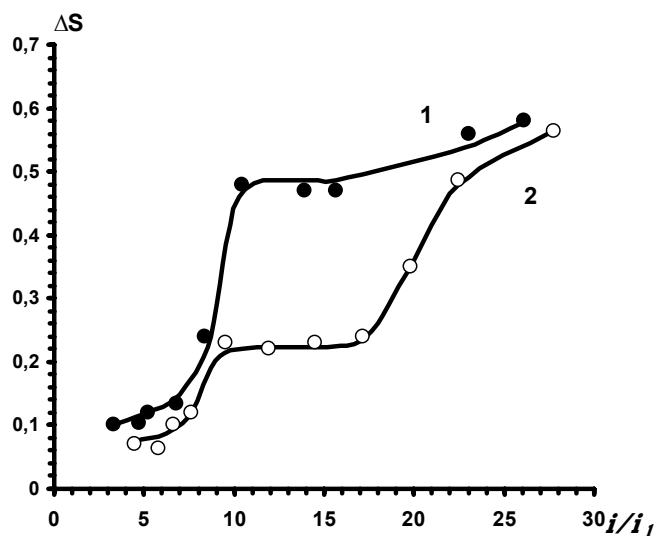


Рис. 2. Амплитуда колебаний интерференционной полосы в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 (1) и МК-41 (2) при неустойчивой стратификации;  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ,  $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

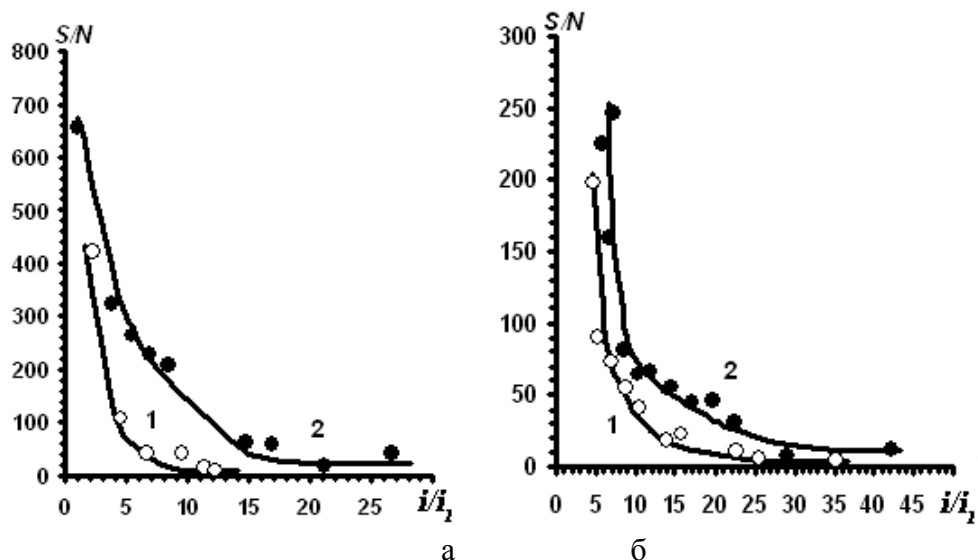
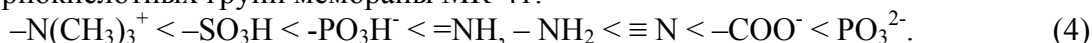


Рис. 3. Соотношение сигнал-шум при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации системы с мембранами МК-40 (1) и МК-41 (2);  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ,  $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

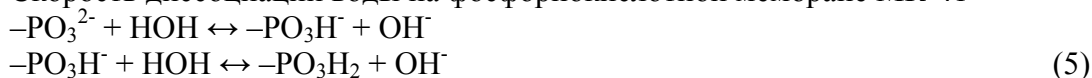
Выявленные различия в образовании конвективной неустойчивости и характере флуктуаций интерференционных полос были обусловлены различным вкладом протекающих на границе раствор-мембрана процессов (диссоциация воды, нарушение электронейтральности раствора и электроконвекция, гравитационная конвекция и т.д.). Градиенты концентрации и температуры порождают архимедову силу всплытия, вызывающую гравитационную конвекцию. Электроконвекция развивается вследствие взаимодействия внешнего электрического поля с пространственным зарядом, локализованным внутри диффузионного слоя при токах выше предельной диффузионной величины. В работах [16-18] установлено, что

особенности образования и развития конвективной неустойчивости у мембран различного типа обусловлены разной скоростью гетеролитической реакции диссоциации воды на каждой из мембран. Певницкой М.В. и Ивановой С.Н. [19] отмечено, что отношение тока, при котором регистрируется появление гидродинамической неустойчивости, к предельному диффузионному току лежит в области (1,2-1,6)  $i_{lim}$ , если числа переноса продуктов диссоциации воды не превышают величину 0,05, и существенно возрастает по мере роста чисел переноса сверх значения 0,1.

В ряду каталитической активности ионогенных групп по отношению к реакции диссоциации воды, составленном на основании обобщения результатов экспериментальных исследований [17], каталитическая активность сульфогрупп катионообменной мембраны МК-40 меньше, чем каталитическая активность фосфорнокислотных групп мембраны МК-41:



Скорость диссоциации воды на фосфорнокислотной мембране МК-41



почти на три порядка выше, чем на сульфокислотной мембране МК-40



Суммарные эффективные константы скоростей псевдомолекулярной реакции диссоциации воды с учетом реакций рекомбинации определены в работе [20] и равны соответственно  $250\text{с}^{-1}$  и  $0.4\text{с}^{-1}$ .

Зафиксированные флуктуации интерференционных полос в случае устойчивой стратификации составленного из одностипных мембран канала наиболее вероятно связаны с электроконвекцией, развитие которой не зависит от ориентации мембраны в гравитационном поле. Появление в диффузионном пограничном слое ионов водорода и гидроксила приводит к уменьшению области пространственного заряда и снижению его плотности [21]. Интенсивная реакция диссоциации воды у мембраны с высокой каталитической активностью ионогенных групп «сбивает» пространственный заряд и его величины недостаточно для возникновения электроконвекции. В разбавленных растворах и при высоких плотностях тока локальная плотность объемного электрического заряда в ОПЗ для мембраны МК-40 превышает 50%, в то время как для мембраны МК-41 эта же величина не более 10% [22]. Данные факты объясняют ослабление шумов концентрационного поля в гравитационно стабильном положении при замене мембраны с низкой (сульфокислотная МК-40) на мембрану с высокой (фосфорнокислотная МК-41) каталитической активностью функциональных групп.

Выявленные различия амплитуды (рис. 2) и шумовой составляющей сигнала (рис. 3б) при неустойчивой концентрационно-температурной стратификации были обусловлены тем, что эндотермический эффект интенсивно протекающей у поверхности фосфорнокислотной мембраны МК-41 реакции диссоциации воды компенсирует выделение джоулева тепла в растворе на межфазной границе и уменьшает вклад термоконвекции в развитие колебательного характера концентрационного поля по сравнению с мембраной МК-40. Экспериментальные данные, представленные на рис. 4, демонстрируют более значительный разогрев раствора на границе с мембраной МК-40 по сравнению с МК-41.

Различия в спектрах мощности шума при устойчивой и неустойчивой стратификации систем с мембранами МК-40 и МК-41, подтвердили возможность электроконвективного механизма колебательного характера концентрационного

поля и свидетельствовали о подавляющем влиянии реакции диссоциации воды на развитие конвективной неустойчивости в растворе (рис.5).

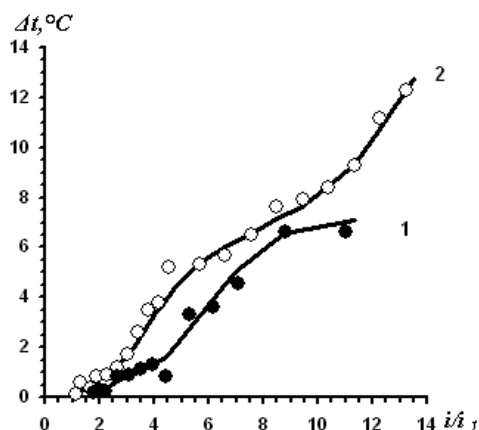


Рис. 4. Изменение локальной температуры в растворе на границе с мембранами МК-41 (1) и МК-40 (2) при устойчивой стратификации в гравитационном поле;  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ,  $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

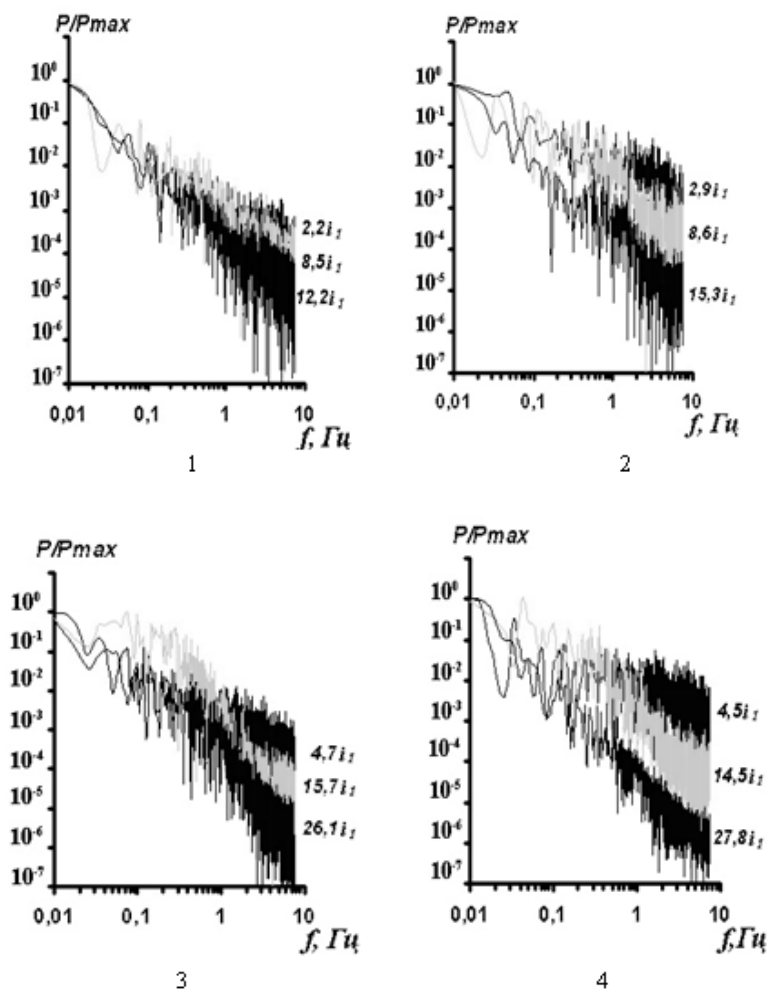


Рис. 5. Спектры мощности флуктуаций интерференционной полосы у поверхности мембраны МК-40 (1,3) и МК-41 (2,4) при устойчивой (1,2) и неустойчивой (3,4) стратификации;  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ,  $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$



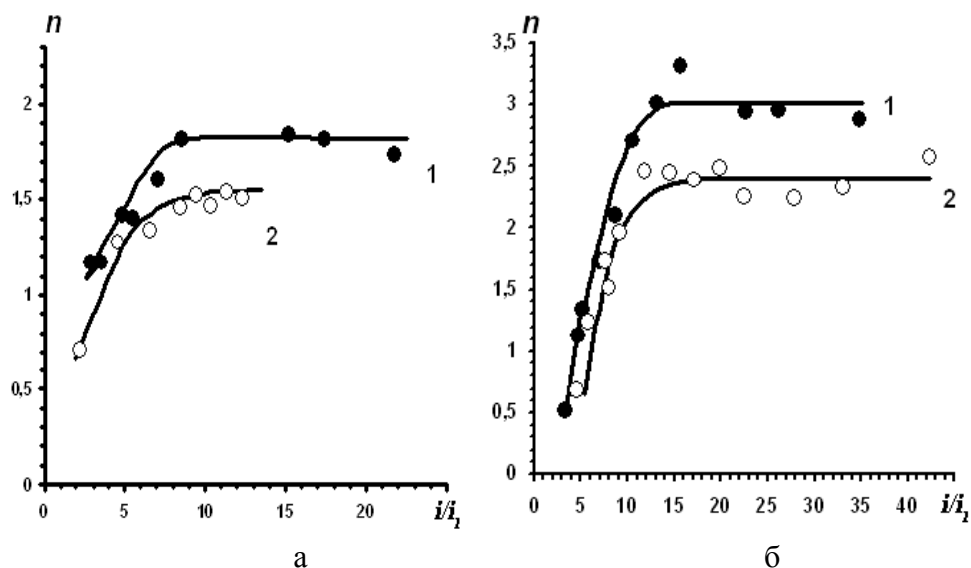


Рис. 6. Зависимость параметра  $n$  от плотности тока при устойчивой (а) и неустойчивой (б) стратификации электромембранных систем с сульфокатионообменной мембраной МК-40 (1) и фосфорнокислотной мембраной МК-41 (2).  $C_0(\text{NaCl})=1,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ,  $V=1,34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$  ( $Re=2$ ),  $h=2,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ ,  $y=2,7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$  (0,64L)

Доказательством более высокой эффективности перемешивания раствора на границе с сульфокатионообменной мембраной МК-40 при неустойчивой стратификации являлось более значительное возрастание параметра  $n$  по сравнению с фосфорнокислотной мембраной МК-41 (рис.6). Коэффициент  $n$  отражает относительный вклад в исходный сигнал различных частот: при  $n = 0$  («белый» шум) сигнал содержит преимущественно высокочастотные компоненты, при  $n = 3$  – низкочастотные.

Возрастание показателя степени  $n$  в спектре мощности шума интерференционной полосы отражало постепенный переход характера движения жидкости от ламинарного к предельно турбулизованному по мере увеличения плотности тока. Согласно [23, 24], частотная зависимость  $\sim f^{-3}$  отвечает теоретически обоснованным и экспериментально обнаруженным закономерностям для плотности пульсаций предельного диффузионного тока электрохимической реакции при хаотическом объёмном турбулентном перемешивании раствора электролита. Очевидно, в случае неустойчивой стратификации инициировался дополнительный механизм формирования вторичных конвективных течений – термогравитационная конвекция. Экспериментальным доказательством вклада гравитационной конвекции явился более значительный разогрев раствора на границе с мембраной для устойчивой стратификации системы по сравнению с неустойчивой. Появление дополнительного механизма привело к предельно турбулизованному режиму ( $n=3,0$ ) раствора в примембранной области сульфокатионообменной мембраны МК-40.

Сульфо- и фосфорнокислотные группы существенно различаются и по степени диссоциации и по каталитической активности к гетеролитической реакции диссоциации воды. Однако экспериментальные результаты показывают, что для изученных типов мембран природа ионогенных групп проявляется не столь значительно, как можно было прогнозировать. Причина в том, что фосфорные группы являются двухосновными и обладают более высокой селективностью к

ионам водорода, чем высокоионизированные сульфогруппы. При высокоинтенсивных токовых режимах в результате генерации на межфазной границе водородных ионов катионообменные мембраны частично переходят в водородную форму. При этом двухзарядные фосфорнокислые группы превращаются в однозарядные, мало отличающиеся по каталитической активности от сульфогрупп. Данный эффект отмечен авторами [25] при сравнении потоков и чисел переноса ионов водорода через мембраны МК-40 и МК-41 при электродиализе на разных стадиях поляризации.

### **Заключение**

Методом лазерной интерферометрии исследованы концентрационные поля в электромембранных системах с катионообменными мембранами при высокоинтенсивных токовых режимах. Отмечена более высокая шумовая составляющая колебаний концентрационного поля для системы с сульфокатионообменной мембраной, характеризующейся низкой каталитической активностью функциональных групп по отношению к гетеролитической реакции диссоциации воды, по сравнению с фосфорнокислой мембраной (высокая каталитическая активность) вследствие развития конвективной неустойчивости и снижения скорости диссоциации воды на межфазной границе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09.03.97567р\_центр\_а*

### **Список литературы**

1. Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах : дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.05. Воронеж, 2008, 475с.
2. Варенцов В.К., М.В. Певницкая Перенос ионов через ионообменные мембраны при электродиализе// Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып.4. № 9. С.134-138.
3. Пономарев М. И., Теселкин В.В., Гребенюк В.Д. Лазерная интерферометрия диффузионных пограничных слоев у поверхности поляризованных ионитовых мембран. Химия и технология воды. 1985. Т.7. №4. С. 78-80.
4. Иванова С.Н., М.В. Певницкая Исследование массопереноса через границу ионообменная мембрана-раствор. Конвекция на границе ионообменная мембрана - раствор при высоких плотностях тока// Электрохимия в решении проблем экологии. Новосибирск : Наука, Сиб. отд-ние, 1990. С.99-104.
5. Певницкая М.В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов// Электрохимия. 1992. Т.28. №11. С.1708-1715.
6. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И. и др. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа// Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.5. Вып.4. С.545-560.
7. Козадерова О.А. Перенос ионов и диссоциация воды при электродиализе водных растворов с катионообменной фосфоновокислой мембраной: Автореферат дис. ... канд. хим. наук 02.00.05. Воронеж, 2008. 22с.

8. Козадерова О.А., Шапошник В.А., Шапошник Д.А. Колебательная неустойчивость концентрационного поля в сопряженных секциях концентрирования и обессоливания при интенсивных режимах электродиализа/ Сорбционные и хроматографические процессы. 2009.Т.9, Вып. 3. С 320-327.
9. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. et al. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodiagnosis by means of laser-interferometry// Desalination. 2006. Vol. 192. P. 408-414.
10. Васильева В.И., Григорчук О.В. Ботова Т.С. и др. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах// Сорбционные и хроматографические процессы. 2008.Т.8, Вып. 3. С 359-379.
11. Вест Ч. Голографическая интерферометрия. М.: Мир. 1982. 502с. Электрохимия. 2006. Т.42. № 5. С.595-601.
12. Шараф. М.А., Иллмен Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. Л.: Химия, 1989. 272с.
13. Дьяконов В. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Спец. справочник. СПб.: Питер. 2001. 608с.
14. Кельнер Р., Мерме Ж.-М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. М. : Мир. 2004. Т.2. 728с.
15. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д. и др. Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля в стратифицированных электромембранных системах с катионообменной мембраной МК-40// Сорбционные и хроматографические процессы. 2009.Т.9. Вып. 2. С. 196-207.
16. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах// Электрохимия. 1986. Т.22. № 12. С.1676-1679.
17. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами// Успехи химии. 1988. Т.57. № 6. С.1403-1414.
18. Письменная Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов : дис. ... д-ра хим. наук : 02. 00. 05. Краснодар, 2004. 405с.
19. Певницкая М.В., Иванова С.Н. Роль природы противоиона в трансмембранном переносе при запредельных плотностях тока// Химия и технология воды. 1992. Т. 14. №19. С. 653-658.
20. Умнов В.В, Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны// Электрохимия. 1999. Т.35. №8. С. 982-991.
21. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электромембранной системе при нарушенной электронейтральности в области диффузионного слоя// Электрохимия. 2002. Т.38. № 8. С.911-920.
22. Шарафан М.В. Механизм транспорта ионов и диссоциации воды в мембранных системах с вращающимся мембранным диском: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05. Краснодар. 2006. 152с.
23. Графов Б.М., Мартемьянов С.А., Некрасов Л.Н. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах. М. : Наука. 1990. 294 с.
24. Графов Б.М., Хомченко Т.Н., Некрасов Л.Н., Алексеев В.Н., Мартемьянов С.А. Автомодельность турбулентного электрохимического  $1/f^3$  – шума// Электрохимия. 1999. Т.35. № 6. С.762-767.

25. Козадерова О.А., Кастючик А.С., Шапошник В.А. Перенос ионов через катионообменные мембраны МК-40 и МК-41 при электродиализе на разных стадиях поляризации// Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.5. С. 811-814.

---

**Жильцова Анна Владимировна** – студентка кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Малыхин Михаил Дмитриевич** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Васильева Вера Ивановна** – д.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

**Zhiltsova Anna V.** – the student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh, e-mail: [Zhiltsova-Ann@mail.ru](mailto:Zhiltsova-Ann@mail.ru)

**Malykhyn Mikhail D.** – C. Sc. Chem. Voronezh state university, Voronezh

**Vasil'eva Vera I.** – Dr. Sc. Chem. The docent of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh