

MEMBRANE  
ELECTROCHEMISTRY

V. A. SHAPOSHNIK

*The main principles of a new scientific discipline – membrane electrochemistry are introduced. The methods for effectively separation of ions and molecules, ion mixtures, and for performing reactions of obtaining the acids and alkalines from their salts are discussed. They permit to obtain ultrapure water for microelectronics and drinking water from brakish water in the most ecological and economical way.*

**Статья знакомит с основными положениями новой научной дисциплины – мембранной электрохимии, методы которой позволяют эффективно разделять ионы и молекулы, смеси ионов, проводить реакции получения кислот и оснований из их солей, наиболее экологично и экономично опреснять солоноватые воды и получать ультрачистую воду для микроэлектроники.**

## МЕМБРАННАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

В. А. ШАПОШНИК

Воронежский государственный университет

## ВВЕДЕНИЕ

Новые научные дисциплины создаются не только делением исходной науки на составные части, но и объединением разных научных направлений и дисциплин. Развитие новой научной дисциплины – мембранной электрохимии является примером такого синтеза. Сначала независимо развивалась наука о мембранах (мембранология, мембраника). Этимология слова “мембрана” (от лат. membrana – кожа) указывает на то, что человек не изобрел мембрану, а взял у природы готовую идею. Поэтому не случайно, что наука о мембранах начиналась с экспериментов Ж.А. Нолле по разделению этанола и воды диализом со свиным пузырем в качестве полупроницаемой мембраны (1748 год). Затем А. Фик, экспериментируя с коллоидными мембранами, изучал законы диффузии (1855 год), а Т. Грэм применил коллоидные мембраны для разделения “истинных” и коллоидных растворов, их идентификации, положив начало коллоидной химии (1861 год). После создания А. Вольта в 1800 году гальванического элемента А. Карлейл и У. Николсон применили его в том же году для электролиза водных растворов солей. Этим исследованием было положено начало электрохимии как науки.

Синтез мембранной науки и электрохимии был осуществлен при решении конкретной практической задачи – очистке сахара от минеральных примесей методом электродиализа, предложенным Майгротом и Сабатесом в 1890 году [1]. Электродиализатор представлял собой электролизер, разделенный на секции пергаментной мембраной. В то время еще не было представлений об избирательности мембран. Новые идеи пришли от биологов Лёба и Бойтнера, которые, изучая проницаемость яблочной шкурки, нашли ее предпочтительной для катионов по сравнению с анионами. Наука в очередной раз продемонстрировала уникальные креативные возможности экспериментов с яблоками (вспомним яблоко, которое привело Ньютона к открытию закона всемирного тяготения).

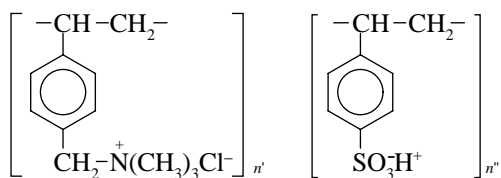
Настоящий прогресс мембранной электрохимии начался с 1950 года, когда впервые были синтезированы катионообменные мембраны, избирательно проницаемые для катионов, и анионообменные мембраны, избирательно проницаемые для анионов. В 1952 году они были применены при электродиализе. Реализуя идею К. Майера и В. Штраусса о чередовании функций катионообменных и анионообменных мембран при электродиализе, в Южно-Африканском Союзе в 1955 году создали

электродиализную установку, предназначенную для опреснения шахтных вод золотых копей и снабжения поселка водой. В настоящее время электродиализ с ионообменными мембранами является наиболее экономичным методом опреснения соленых вод с концентрацией от 1,5 до 10 г/л солей. Общая производительность электродиализных установок в Европе превышает производительность любого другого метода деминерализации, а в США электродиализ несколько уступает только другому мембранному методу – обратному осмосу.

На прочном фундаменте практических успехов электродиализа развивались теоретические основы мембранной электрохимии, адекватные другим современным научным дисциплинам, и создавались новые области ее практического применения [2–5].

### ПРОХОЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА ЧЕРЕЗ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ МЕМБРАНЫ

Ионообменная мембрана представляет собой тонкий лист толщиной 0,17–0,65 мм, обеспечивающий предпочтительный перенос катионов (катионообменная мембрана) или анионов (анионообменная мембрана). Мембрану изготавливают целиком из ионообменного материала (гомогенная ионообменная мембрана), или в ионообменный материал включают для увеличения механической прочности инертный наполнитель (гетерогенная ионообменная мембрана). В частности, гетерогенную катионообменную мембрану МК-40 изготавливают из сильнокислотного катионообменника КУ-2, представляющего собой сульфированный трехмерный полистирол, а гетерогенную анионообменную мембрану МА-41 изготавливают из анионообменника АВ-17, получаемого из трехмерного полистирола введением при синтезе в полимерную матрицу ионогенной группы бензилтриметиламмония. Ниже показано строение элементарных звеньев анионообменной мембраны (слева), приготовленной из высокоосновного анионообменника, и катионообменной мембраны (справа), приготовленной из сильнокислотного катионообменника.



Элементарные звенья ионообменных мембран показывают, что в полимерной матрице атомы соединены ковалентными связями, а в ионогенных группах имеется ионная связь. При набухании ионообменных мембран молекулы воды проникают между фиксированными ионами, закрепленными на матрице, и противоионами. Это приводит к ослаблению электростатического взаимодействия ионов и возможности их электрического транспорта

при пропускании постоянного электрического тока. В результате ионообменные мембраны становятся униполярными проводниками электричества второго рода, так как катионообменные мембраны избирательно пропускают катионы, а анионообменные мембраны избирательно пропускают анионы. Поток противоионов через ионообменную мембрану выражает число их молей, перенесенных через единицу поверхности в единицу времени, и представляет собой соотношение

$$\bar{J}_i = \frac{i\bar{t}_i}{z_i F}, \quad (1)$$

в котором  $\bar{J}_i$  – поток противоионов через мембрану,  $i$  – плотность тока,  $z_i$  – число зарядов иона,  $F$  – число Фарадея,  $\bar{t}_i$  – число переноса противоионов в мембране. Число переноса – это доля тока, переносимая ионами данного вида. Число переноса ионов натрия в гетерогенной катионообменной мембране МК-40 в растворах 0,1 моль/л хлорида натрия достигает величины 0,99 и демонстрирует степень их приближения к идеальной униполярной проводимости.

Растворы электролитов в отличие от ионоселективных мембран являются диполярными проводниками электричества второго рода, в которых ток переносят как катионы, так и анионы в соответствии с их числами переноса. Перенос ионов этого же вида в растворе ( $J_i$ ) при протекании постоянного электрического тока выражается соотношением

$$J_i = \frac{it_i}{z_i F}, \quad (2)$$

в котором  $t_i$  – число переноса ионов того же вида в растворе. Как следствие того, что числа переноса противоионов, а также их электрические потоки в мембране больше, чем в растворе

$$\bar{t}_i > t_i, \quad \bar{J}_i > J_i, \quad (3)$$

на границе раствора с принимающей стороной мембраны снижается концентрация электролита и возникает диффузионный поток электролита, направленный к межфазной границе. Диффузионный поток электролита компенсирует разность электрических потоков ионов в мембране и растворе

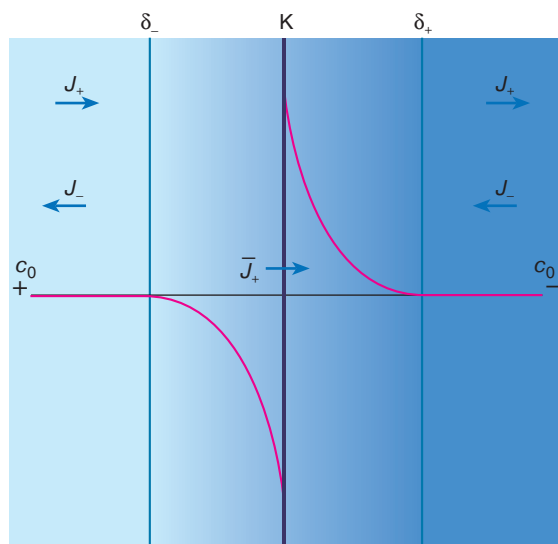
$$\frac{i\bar{t}_i}{z_i F} = \frac{it_i}{z_i F} + D_i \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (4)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии,  $c_0$  – концентрация в объеме раствора,  $c_s$  – концентрация на границе раствора с ионообменной мембраной,  $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя, то есть слоя перемешанной концентрации. В диффузионном пограничном слое у принимающей стороны мембраны средняя концентрация становится ниже концентрации исходного раствора, и в этом слое происходит

обессоливание (рис. 1). На другой стороне мембраны, которую принято называть отдающей, электрический поток противоположен потоку этих же ионов в растворе и возникает диффузионный поток электролита от поверхности мембраны. В диффузионном пограничном слое у отдающей стороны мембраны концентрация электролита выше, чем в объеме раствора, и, следовательно, в нем наблюдается концентрирование электролита.

В соответствии с номенклатурой Европейского общества мембранной науки и технологии явление возникновения градиентов концентраций на границах раствора с мембраной принято называть концентрационной поляризацией. Таким образом, под концентрационной поляризацией в мембранной электрохимии следует понимать сопряженный процесс возникновения концентрационного градиента (перепада) при приложении к электромембранной системе градиента электрического потенциала (напряженности электрического тока).

Для увеличения полноты обессоливания в соответствии с уравнением (4) необходимы высокие числа переноса противоположно заряженных ионов в мембране, увеличение плотности тока и уменьшение толщины диффузионного пограничного слоя. Для уменьшения толщины диффузионного пограничного слоя используют увеличение скорости подачи растворов (гидродинамическая интенсификация). Числа переноса ионообменных мембран уже близки к предельному максимальному значению. Увеличение плотности тока также имеет свои пределы. В элект-



**Рис. 1.** Схема концентрационной поляризации в системе катионообменная мембрана – раствор (K – катионообменная мембрана,  $c_0$  – начальная концентрация электролита,  $\delta_-$  – толщина диффузионного пограничного слоя у принимающей стороны мембраны,  $\delta_+$  – у отдающей стороны)

рохимии принято, что предельный ток обусловлен достижением локальной концентрации на межфазной границе у принимающей стороны мембраны нулевой величины ( $c_s = 0$ ). Плотность тока, соответствующую этому условию, называют предельной диффузионной. Из уравнения (4) имеем для предельной плотности тока уравнение

$$i_{\text{lim}} = \frac{z_i F D_i c_0}{(t_i - t_i) \delta}, \quad (5)$$

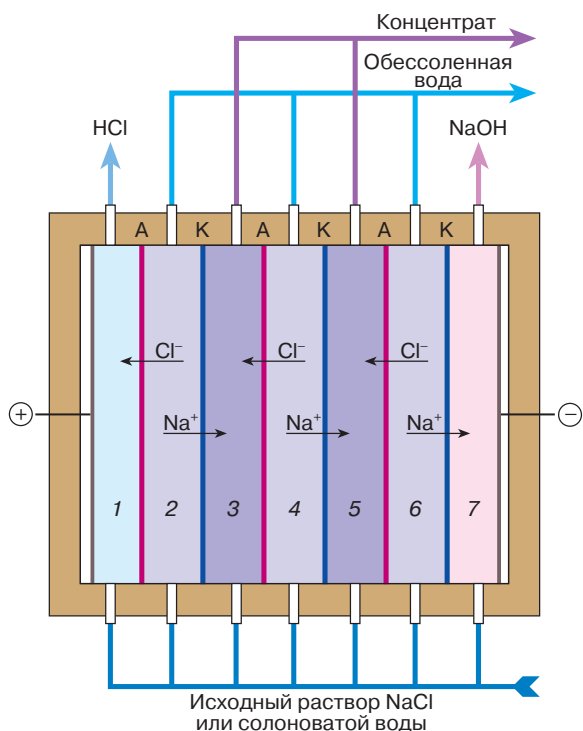
позволяющее рассчитывать его величины, если известна толщина диффузионного пограничного слоя. Наиболее точным методом ее измерения является лазерная интерферометрия [7]. График вольт-амперной характеристики системы ионообменная мембрана–раствор предельной плотности тока близок к линейному (линейная концентрационная поляризация), а при превышении ее сильно отклоняется от линейной (нелинейная концентрационная поляризация).

## ПРИНЦИП ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА И ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

Электродиализ с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами – красивый симметричный процесс, в котором потоки массы устремляются из четных секций в нечетные. На рис. 3 показан принцип работы многосекционного электродиализатора на примере семисекционного аппарата. В промышленных электродиализных установках применяют одновременно сотни и даже тысячи мембран в одном аппарате для сокращения габаритов и экономии благородных металлов для изготовления анода.

Рассмотрим принцип функционирования электродиализатора. Из каждой четной секции, например из секции 4 (рис. 2), из поступающего в нее раствора хлорида натрия, катионы мигрируют по направлению к катоду через проницаемую для них катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5, откуда их дальнейшая электромиграция ограничена малопроницаемой анионообменной мембраной, разделяющей секции 5 и 6. Навстречу им из раствора секции 6 хлоридные ионы мигрируют по направлению к аноду через проницаемую для них анионообменную мембрану, разделяющую секции 5 и 6. Их дальнейшая электромиграция ограничена малопроницаемой для анионов катионообменной мембраной, разделяющей секции 4 и 5. В результате катионы натрия и хлоридные анионы накапливаются в растворе секции 5, которая, как и другие нечетные секции, выполняет функции концентрирования. Миграция ионов из четных секций в нечетные приводит к уменьшению в них концентраций электролитов, и их называют секциями обессоливания.

Упрощенные представления о принципе электродиализа требуют существенного дополнения. Протекание тока через любую однородную систему

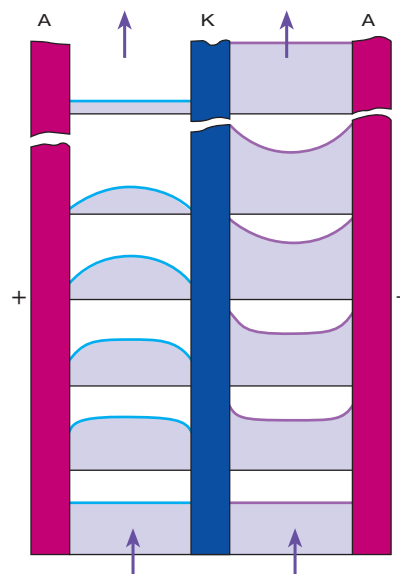


**Рис. 2.** Схема электродиализа с чередующимися катионообменными (К) и анионообменными (А) мембранами: 1–7 – номера секций

не приводит к концентрационным изменениям, так как постоянный ток является стационарным, а это означает, что в любой объем одной из фаз столько входит ионов или молекул вещества, сколько и выходит. На первый взгляд возникает парадоксальная ситуация, однако она становится вполне разрешимой, если привлечь для интерпретации процесса явление концентрационной поляризации. Роль постоянного тока при электродиализе состоит в том, что его прохождение через межфазные границы приводит к появлению диффузионных потоков электролита. В этом случае задача состоит в поиске такого расположения катионоселективных и анионоселективных мембран, при котором в одних секциях проходило бы только обессоливание, а в других — только концентрирование электролита. Именно эту задачу решает принцип чередования анионообменных и катионообменных мембран при многосекционном электродиализе.

Построение математической модели электродиализа решает многие проблемы анализа закономерностей процесса, расчета его оптимальных параметров, проектирования установок, обучения специалистов и рабочего персонала, позволяет осуществлять компьютерное управление процессом. Наиболее информативным является применение при математическом моделировании полевой концепции. Математические модели, позволяющие рассчиты-

вать плоские концентрационные поля растворов в секциях (распределения концентраций по координате протекания постоянного электрического тока  $x$  и ортогональной к ней координате подачи раствора  $y$ ), дают возможность понять механизмы протекающих процессов и рассчитать его параметры на основе численного или аналитического решения краевых задач, состоящих из уравнения стационарной конвективной диффузии и граничных условий, выражающих параметры процесса [3, 5, 7]. Графический вид решения показан на рис. 3. Левая секция выполняет функцию обессоливания. Исходный раствор подается снизу вверх, и профили в начале канала иллюстрируют образование градиентов концентраций в диффузионных пограничных слоях. При протекании раствора происходит смыкание диффузионных пограничных слоев, а вблизи выхода — их полное перекрывание, свидетельствующее о выборе параметров процесса (плотность тока, величина межмембранного расстояния, скорость подачи раствора), позволяющих проводить эффективный процесс. Концентрационные профили растворов электролита в смежной секции концентрирования показывают увеличение концентрации в примембранных слоях и могут быть получены при вращении профилей растворов электролитов секции обессоливания вокруг оси симметрии второго порядка (на  $180^\circ$ ). Модель позволяет проводить вычислительные эксперименты с несуществующими виртуальными мембранами и делать выводы о целесообразности синтеза мембран с новыми свойствами. Справедливость полученного решения подтверждена нами



**Рис. 3.** Концентрационные профили растворов секций обессоливания (слева) и концентрирования (справа) электродиализатора. Стрелки показывают направление подачи раствора. А – анионообменные, К – катионообменная мембраны



методом лазерной интерферометрии [7]. Этот метод не только позволяет визуализировать концентрационные поля, но и проводить экспериментальное моделирование электродиализа в тех случаях, когда математическое моделирование не может дать результат.

Большинство современных электродиализаторов различается более всего типом прокладок, разделяющих мембраны от слипания и предотвращающих их прогорание. Кроме того, применение прокладок приводит к прерыванию диффузионных пограничных слоев и интенсифицирует процесс деминерализации природных вод. Эксперты многих стран, учитывая рост народонаселения к 2000 году до 6 млрд человек, оценивают опреснение воды не только как научную и техническую, но и как социальную, экономическую и политическую проблемы большой важности. Важной задачей, решаемой методом электродиализа, является получение из пресной воды ультрачистой для нужд микроэлектроники. Для этого секции обессоливания заполняются смешанным слоем гранулированных ионообменников, что позволяет получить воду с удельным электросопротивлением более 20 МОм · см [2, 5, 6].

### ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ВЕЩЕСТВ

Очистка воды представляет собой частный случай разделения молекул слабого электролита и сильного электролита, диссоциированного на ионы. Еще более эффективным является применение электродиализа для разделения сильных электролитов и неэлектролитов. На первый взгляд электродиализ представляет собой идеальный метод разделения ионов и молекул, так как к ионам непосредственно приложен градиент электрического потенциала, а к молекулам нет. Однако в природе не бывает ничего идеального. Обычно ионы включают полярные молекулы в свою сольватную оболочку или предварительно поляризуют неполярные молекулы, а затем они переносятся вместе с ионами через мембраны, снижая эффективность разделения. Такой транспорт молекул называют электроосмотическим.

После того как были изготовлены ионообменные мембраны, возникло предположение, что их применение при электродиализе дает возможность разделять ионы разных типов в связи с тем, что было установлено большое различие электрических подвижностей ионов в мембранах. Однако коэффициент разделения ионов видов 1 и 2 определяется отношением чисел зарядов их ионов, электрических подвижностей и концентраций

$$\alpha = \frac{z_1 c_1 u_1}{z_2 c_2 u_2}, \quad (6)$$

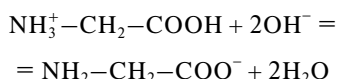
где  $\alpha$  — коэффициент разделения,  $u$  — электрическая подвижность иона,  $c$  — концентрация. Если по отношению к данному иону мембрана селективна,

то это усиливает ее электростатическое взаимодействие с фиксированными ионами, что одновременно приводит к уменьшению подвижности иона и увеличению его концентрации в мембране. В результате кинетический фактор (различие в подвижностях) и термодинамический фактор (различие в концентрациях) компенсируют друг друга и ионы не удается разделять с высокой эффективностью.

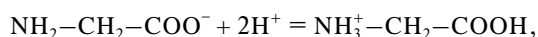
Каковы бы ни были трудности, человек всегда находит способы решения проблем, хотя они могут быть и нетривиальными. В частности, был предложен способ разделения натрия и кальция с помощью модификации поверхности мембран ионами противоположного фиксированным ионам заряда. Немодифицированная катионообменная мембрана более проницаема для ионов кальция, поэтому в обессоленной воде содержится относительно больше натрия. К сожалению, натрий препятствует применению воды для орошения. После модификации поверхности аминогруппами катионообменная мембрана становится более проницаемой по отношению к натрию в связи с меньшим электростатическим отталкиванием однозарядных ионов одноименно заряженными с ними протонированными аминогруппами. Поэтому обессоленная вода сохраняет необходимый для почвы кальций, а натрий удаляется в концентрат. Другим примером является применение электродиализа для извлечения нитратов из питьевой воды. Обычная анионообменная мембрана более селективна к конкурирующим с нитратом ионам гидрокарбоната, хлорида и сульфата. В результате при электродиализе в первую очередь удаляются именно эти ионы, а не нитратные. Модификация поверхности анионообменной мембраны полиакриловой кислотой приводит к тому, что на поверхности образуются карбоксильные ионы, электростатически отталкивающие меньшие по размеру или большие по заряду конкурирующие анионы и создающие условия для преимущественной электромиграции нитратных ионов через анионообменные мембраны при электродиализе природных вод.

Будущее электромембранных методов разделения во многом связано с исследованием нелинейных транспортных процессов. В частности, установлено, что перенос многих амфолитов через ионообменные мембраны достигает максимума при достижении предельной плотности тока, а затем снижается до малых величин, в то время как электролиты другого типа продолжают увеличивать потоки при увеличении плотности тока [5]. Снижение переноса ионов амфолитов при превышении предельной плотности тока мы назвали барьерным эффектом. Он создается диффузионными пограничными слоями у мембран в растворе секций обессоливания. При превышении предельной плотности тока избыточный ток переносят ионы среды — водородные через катионообменные и гидроксильные анионы через анионообменные мембраны, образующиеся при необратимой

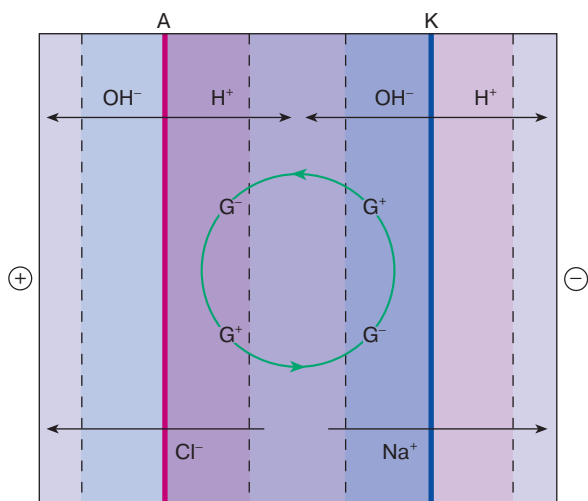
диссоциации воды на межфазной границе. Оставшиеся в диффузионных пограничных слоях раствора секции обессоливания гидроксильные ионы у катионообменной мембраны и водородные ионы у анионообменной мембраны создают препятствия для электромиграции биполярных ионов амфолитов. Например, катионы глицина в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны перезаряжаются в анионы по реакции



и не могут мигрировать через катионообменную мембрану. Анионы глицина мигрируют по направлению к аноду, но попадают в диффузионный пограничный слой у анионообменной мембраны, где имеется избыток кислоты, и вступают в реакцию



после которой они вновь переходят в форму катионов, для которых анионообменная мембрана непроницаема. Катионы глицина мигрируют по направлению к катоду, и цикл повторяется. Его результатом является отсутствие электромиграции глицина через мембраны при плотностях тока выше предельных (рис. 4). Если в раствор секции обессоливания подают смесь амфолита и неамфолита, то неамфолит продолжает мигрировать через мембраны, а амфолит остается в исходном растворе секции обессоливания, то есть они эффективно разделяются. Амфолитами являются, в частности, аминокислоты и белки, многоатомные спирты, поэтому важный в биотехнологии процесс их деминерализации мож-

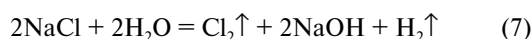


**Рис. 4.** Схема барьерного эффекта при электродиализе глицина (G) и хлорида натрия. А – анионообменная, К – катионообменная мембраны

но успешно проводить электродиализом с ионоselectивными мембранами.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Электродиализ дает уникальную возможность проведения реакций, которые в обычных условиях протекают только в противоположном направлении. Простейшей из них является реакция гидролиза хлорида натрия, который, как известно, в равновесных условиях не гидролизуется. Для получения хлора и щелочи из хлорида натрия используют двухсекционный аппарат, секции которого разделены катионообменной мембраной. При протекании постоянного электрического тока ионы хлора разряжаются на аноде и выделяются в виде газообразного хлора из анодной секции, а ионы натрия мигрируют в катодную секцию. В катодной секции при протекании катодной реакции водород выделяется из раствора секции, а оставшиеся гидроксильные ионы с катионами натрия образуют щелочь. Суммарная реакция выражается уравнением

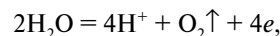


Эта реакция находит применение в промышленности для получения хлора и щелочи из хлорида натрия, медленно вытесняя опасный для здоровья ртутный метод электролиза. Учитывая исключительно большие потребности промышленности в хлоре и щелочи, этот процесс может стать особенно актуальным. В качестве катионообменной мембраны в данном процессе используют перфторированные мембраны, имеющие высокую химическую стойкость и специфическую структуру.

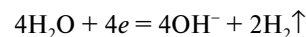
Если ученик напишет на уроке реакцию гидролиза сульфата натрия или хлорида натрия, то, возможно, учитель поставит ему неудовлетворительную оценку, так как трудно представить, что из раствора дешевой глауберовой соли можно получить серную кислоту и едкий натр



Между тем такая реакция проходит, но не самопроизвольно, а при затратах электрической энергии. На аноде протекает реакция, которая позволяет получить водородные ионы

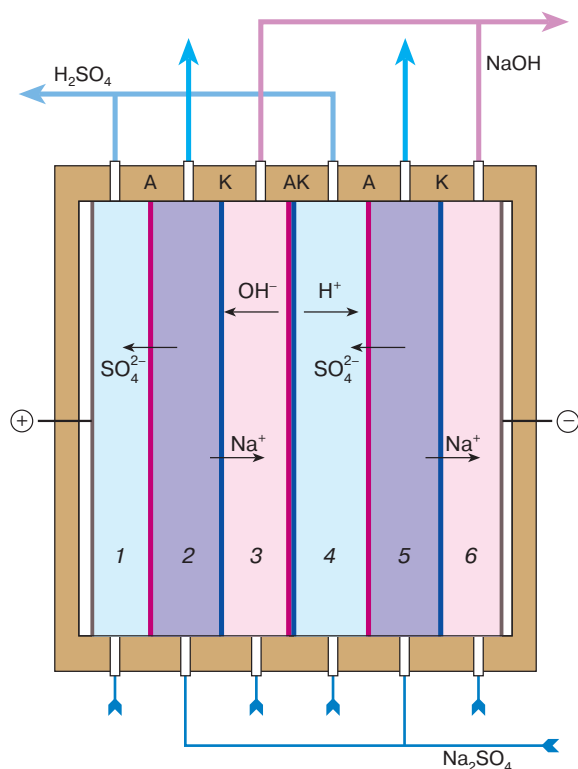


а катодная реакция приводит к получению гидроксильных ионов



Это дает возможность при электромиграции натрия через катионообменную и хлоридных ионов через анионообменную мембраны провести реакцию (8).

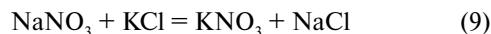
Для того чтобы осуществить рентабельный процесс получения кислот и оснований из их солей, применяют биполярные мембраны. Биполярные



**Рис. 5.** Схема электродиализа с биполярной (АК) мембраной. А – анионообменные, К – катионообменные мембраны: 1–6 – номера секций

мембраны состоят из двух спрессованных частей. Одной частью является анионообменная, а другой – катионообменная мембраны. При протекании через биполярную мембрану даже малого постоянного тока на внутренней границе, разделяющей анионообменную и катионообменную части мембраны, происходит необратимая диссоциация молекул воды. Ее причина – отвод продуктов диссоциации из зоны реакции при миграции водородных ионов через катионообменную, а гидроксильных ионов через анионообменную части биполярной мембраны. На рис. 5 показан фрагмент, включающий одну биполярную мембрану. Реально процесс может включать десятки биполярных мембран, позволяющих получать кислоты и основания из их солей.

Часто в лаборатории возникает потребность в проведении реакций обмена, которые имеют константы равновесия, близкие к единице. Например, если в лаборатории имеется нитрат натрия и хлорид калия, то реакция между ними



не проходит до конца и нельзя получить, по крайней мере при одностадийном процессе, калиевую селитру (нитрат калия). Однако электродиализ дает возможность провести такую реакцию до конца, если поместить растворы этих солей в соседние секции обессоливания.

Миллионы лет эволюции создали биологические мембраны в качестве самого эффективного инструмента транспорта, разделения и синтеза веществ. Первые попытки заимствования у природы этих функций еще очень далеки от оригинала, однако можно уверенно сказать, что использование синтетических мембран уже сейчас дает возможность решить некоторые проблемы разделения и синтеза веществ с более высокими экологическими и экономическими характеристиками в сравнении с традиционными методами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошник В.А. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, № 1. С. 152–158.
2. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. Новосибирск: Наука, 1972. 200 с.
3. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 388 с.
4. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 237 с.
5. Шапошник В.А. Кинетика электродиализа. Воронеж: ВГУ, 1989. 176 с.
6. Шапошник В.А., Мазо А.А., Фрёлых П. // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 11. С. 2469–2483.
7. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // J. Membrane Sci. 1997. Vol. 133. P. 27–37.

\* \* \*

Владимир Алексеевич Шапошник, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета. Область научных интересов – мембранные процессы, ионный обмен, аналитическая химия, история и философия науки. Автор 400 научных и методических публикаций, в том числе монографии.