

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-11-17

УДК (UDC) 543.183.123.7

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И МОЗАИЧНЫХ МЕМБРАНАХ

© Наталья Васильевна Белякова, Елена Васильевна Бутырская,
Владимир Федорович Селеменев, Владимир Алексеевич Шапошник

Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия; e-mail: bev5105@yandex.ru

Статья поступила 13 сентября 2017 г.

Для пробоподготовки к определению этиленгликоля (ЭГ) в его водно-солевых растворах разработан способ разделения ЭГ и солей щелочных металлов в водных растворах путем твердофазной экстракции на углеродных нанотрубках (УНТ) и методом дialisа с отечественной мозаичной мембраной АК-45. Показано, что данные методы позволяют эффективно разделить компоненты водного раствора ЭГ + NaCl (KCl), что необходимо для газохроматографического определения ЭГ в указанных смесях. За счет гидрофобно-гидрофильных взаимодействий в системе ЭГ – вода – УНТ УНТ эффективно сорбируют ЭГ и практически не сорбируют хлорид калия. Коэффициенты разделения ЭГ и KCl на углеродных нанотрубках «Деалтм» лежат в интервале 7 – 15 (для $0,001 \leq C_0 \text{ЭГ} \leq 0,1$ и $0,001 \leq C_0 \text{KCl} \leq 0,1$ моль/дм³), степень извлечения ЭГ составляет 86 – 94 % при однократной экстракции, хлорид калия данными УНТ практически не сорбируется. Основой разделения ЭГ и солей щелочных металлов дialisом с мозаичными мембранами является их высокая проницаемость для солей металлов и низкая проницаемость для ЭГ. За 4 ч дialisа через мембрану АК-45 в NaCl-форме переносится 96 и 87 % NaCl ($C_0 = 0,001$ и $0,01$ моль/дм³ соответственно), для KCl-формы — 86 и 82 % KCl соответственно. За то же время дialisа через мембрану АК-45 переносится менее 3 % ЭГ ($C_0 = 0,1$ моль/дм³). Мозаичная мембрана АК-45 эффективно извлекает соли щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов дialisом с мембраной АК-45 лежат в интервале 13 – 38, что свидетельствует об эффективном разделении.

Ключевые слова: хлорид натрия; хлорид калия; этиленгликоль; мозаичные мембранны; разделение; углеродные нанотрубки; твердофазная экстракция; дialis.

SEPARATION OF ETHYLENE GLYCOL AND ALKALI METAL SALTS ON CARBON NANOTUBES AND MOSAIC MEMBRANES

© Nataliya V. Belyakova, Elena V. Butyrskaya,
Vladimir F. Selemenev, Vladimir A. Shaposhnik

Voronezh State University, Voronezh, Russia; e-mail: bev5105@yandex.ru

Submitted September 13, 2017.

A method for separation of ethylene glycol (EG) and alkali metal salts in aqueous solutions is developed using solid-phase extraction on carbon nanotubes (CNT) and dialysis with a domestic mosaic membrane AK-45. Both methods enable effective separation of the components of EG + NaCl (KCl) aqueous solution which is necessary for gas chromatographic determination of EG in the mixtures. Hydrophobic-hydrophilic interactions in the EG – water – CNT system provide efficient sorption of EG and almost zero sorption of potassium chloride by CNT. Coefficients of EG and KCl separation on Dealtom carbon nanotubes range within 7 – 15 (for $0,001 \leq C_0 \text{ЭГ} \leq 0,1$, $0,001 \leq C_0 \text{KCl} \leq 0,1$ mol/liter), EG extraction rate is 86 – 94% for single extraction. CNT practically do not absorb potassium chloride. High and low permeability of mosaic membranes for metal salts EG, respectively, is a basis for separation of EG and alkali metal salts by dialysis. During a 4-hour dialysis, 96% and 87% of NaCl ($C_0 = 0,001$ mol/dm³ and $C_0 = 0,01$ mol/dm³, respectively), are transferred as NaCl through the AK-45 membrane (86% and 82% for KCl). At the same time an amount of less than 3% EG ($C_0 = 0$ mol/dm³) is transferred during dialysis through AK-45 membrane. Mosaic membrane AK-45 appeared to be the most effective one regarding the transfer of alkali metal salts from low-mineralized aqueous solutions, unlike traditional ion-exchange membranes in the absence of such transfer due to the Donnan phenomenon. Coefficients

of alkali metal chloride and EG separation by dialysis with an AK-45 membrane range within 13 – 38, which indicates to their rather efficient separation.

Keywords: potassium chloride; sodium chloride; ethylene glycol; mosaic membranes; separation; carbon nanotubes; solid-phase extraction, dialysis..

Совершенствование методов извлечения гликолей и разделения компонентов их водно-солевых растворов является значимым для решения задач пробоподготовки и улучшения аналитических свойств водно-гликолевых смесей. Этиленгликоль (ЭГ), соли щелочных металлов (NaCl , KCl), а также их смеси используют для ингибиции техногенного гидратообразования при транспортировке природного газа [1]. Смесь минеральных солей и ЭГ присутствует в сточных водах производства антифризов и полиэфирных волокон. Одной из аналитических задач таких производств является контроль содержания ЭГ в его водно-солевых растворах.

Для концентрирования ЭГ из разбавленных водных растворов применяют методы упаривания, вымораживания, сорбционного концентрирования и экстракции. Использование двух первых методов сопровождается потерями веществ. Для сорбционного извлечения и концентрирования ЭГ используют активные угли (АУ) и перлит. Степень извлечения ЭГ данными сорбентами через 24 ч составляет 74 и 65 % соответственно [2].

Наиболее часто ЭГ в водных растворах определяют методом газовой хроматографии (ГХ). При ГХ анализе водно-солевых растворов ЭГ и других органических соединений соль накапливается в инжекционных лайнерах хроматографической системы [3 – 5], что приводит к ошибкам определения. В связи с этим необходимо проведение предварительной пробоподготовки водно-солевых смесей ЭГ, состоящей либо в удалении солей, либо в извлечении ЭГ.

Перспективными сорбентами для твердофазной экстракции органических соединений являются углеродные наночастицы (УНЧ) [6]. Установлено, что незначительные добавки (0,05 – 2 %) УНЧ в различные материалы, в том числе, сорбенты, могут значительно улучшить их свойства. Кроме того, совершенствование процессов получения УНЧ приводит к снижению их стоимости, что в перспективе сделает данные сорбенты коммерчески доступными. В нашей работе [7] изучена адсорбция ЭГ из водных растворов углеродными наночастицами различных производителей, водно-солевые растворы ЭГ в данной работе не исследовали.

Эффективное разделение солей металлов и органических соединений имеет место при диа-

лизе их водных растворов через мозаичные мембранны (ММ) вследствие их высокой проницаемости для солей и низкой — для органических соединений [8, 9]. Данный вывод сделан на основе результатов экспериментов с использованием зарубежных мозаичных мембранны, синтезируемых в виде совокупности параллельных катионо- и анионообменных областей [10, 11]. В работе [10] исследован диализ через мозаичные мембранны (СМ1 и СМ2) 0,1 М раствора сахарозы и 0,1 М раствора KCl . Эксперимент показал, что коэффициент разделения через 1,5 ч диализа составил 12 и 18 для мембранны СМ1 и СМ2 соответственно. В работе [11] изучали диализ 0,1 М раствора сахарозы и 0,1 М раствора NaCl через синтезированные авторами мозаичные мембранны. Время диализа составляло 20 ч, коэффициент разделения равен 15.

При молекулярной диффузии электролита через мозаичные мембранны анионы и катионы переносятся по данным параллельным областям (анионы — по анионообменной, катионы — по катионообменной) без нарушения макроскопической электронейтральности [12 – 15]. Поэтому эффективный перенос электролита через ММ имеет место и для его малых начальных концентраций, в отличие от ионообменных мембранны, через которые вследствие доннановского исключения диффузия электролита отсутствует. Обоснование более эффективного переноса электролитов при диализе через мозаичные мембранны по сравнению с ионообменными мембранными дано в работах Кедема и Качальского [16] на основе методологии термодинамики неравновесных процессов. Авторы [16] получили аналитическое выражение проницаемости ММ для соли, содержащее дополнительный по сравнению с ионообменными мембранными член, величина которого на два порядка превышает проницаемость последних. Авторы работы [8] считают, что диализ с применением мозаичных мембранны в силу эффективного переноса электролитов является альтернативой электродиализу за счет уменьшения энергозатрат.

Тем не менее промышленный синтез ММ с параллельными областями, диализ через которые рассмотрен в вышеуказанных работах, достаточно сложен, поэтому авторы использовали мембранны, синтезированные в лабораторных

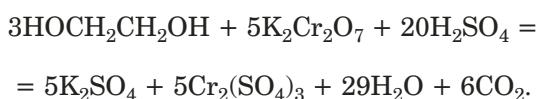
условиях. В промышленных масштабах мозаичные мембранные за рубежом не производятся [15]. В РФ (ООО «ИП «Щекиноазот») разработан способ получения мозаичных мембран марки АК, основу которых составляет смесь измельченных катионообменного и анионообменного материалов, спрессованных со связующим [17]. Они более просты в изготовлении вследствие отсутствия требования параллельности катионо- и анионообменных областей, а их стоимость сравнима со стоимостью коммерчески доступных ионообменных мембран. В литературе отсутствуют исследования по переносу через такие ММ органических соединений и солей металлов, за исключением нашей работы [18].

Цель данной работы — разработка способа пробоподготовки для контроля содержания ЭГ в его водно-солевых растворах путем твердофазной экстракции углеродными нанотрубками и методом диализа с отечественными мозаичными мембранами [17].

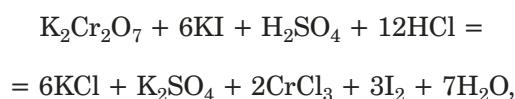
Для приготовления водно-гликолевых и водно-солевых растворов ЭГ использовали этиленгликоль хч (Компонент-реактив, Россия), NaCl и KCl хч (Sigma Aldrich, Россия).

Твердофазная экстракция. Твердофазную экстракцию ЭГ из его водно-солевого раствора (ЭГ + KCl, исходные концентрации представлены в табл. 1) проводили на углеродных нанотрубках «Деалтом» (ООО «Центр нанотехнологий», Москва), показавших наилучшее средство к ЭГ при исследовании сорбции на углеродных наночастицах различных производителей [7]. Готовили суспензии водно-солевых растворов ЭГ + KCl различной концентрации с углеродными наночастицами. Навеску сорбента (УНТ) массой $0,010 \pm 0,0002$ г в воздушно-сухом состоянии приводили в контакт с $100,0 \text{ cm}^3$ раствора сорбата известной концентрации при заданной темпера-

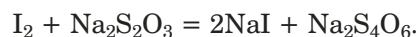
туре. Раствор подвергали ультразвуковому воздействию с использованием ультразвуковой установки МЭФ91. После обработки ультразвуком раствор перемешивали в шейкер-инкубаторе ES-20 при температуре 20°C в течение необходимого для установления равновесия времени, которое согласно кинетическим исследованиям составляет 4 ч. После перемешивания раствор центрифугировали на центрифуге K1015 Gentaurion Sciening. Концентрацию этиленгликоля в супернатанте определяли методом редоксметрического титрования по реакции его окисления избытком дихромата калия в присутствии концентрированной серной кислоты:



Избыток дихромата калия определяли йодометрически:



выделившийся йод оттитровывали раствором тиосульфата натрия:



Катионы калия определяли методом фотометрии пламени.

Степень извлечения ЭГ (соли) из водных растворов углеродными наночастицами рассчитывали по формуле

$$R = v_{\text{УНТ}} / (v_{\text{УНТ}} + v_{\text{p-p}}) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $v_{\text{p-p}}$, $v_{\text{УНТ}}$ — количество вещества ЭГ(соли) после сорбции в растворе и углеродных нанотрубках соответственно.

Таблица 1. Характеристики твердофазной экстракции ЭГ и KCl на УНТ «Деалтом» из водно-солевого раствора ЭГ

		Концентрация, ммоль/дм ³		Степень извлечения, %		Коэффициент разделения ЭГ и KCl
до сорбции	KCl	ЭГ	KCl	ЭГ	KCl	
ЭГ	KCl					
9,7	10	$0,7 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,2$	93,0	2,0	14,0
9,4	50	$0,6 \pm 0,1$	$48,7 \pm 0,2$	93,7	2,6	15,5
9,4	100	$0,6 \pm 0,1$	$99,8 \pm 0,1$	93,4	0,2	15,1
49,4	10	$6,8 \pm 0,2$	$9,8 \pm 0,1$	86,1	2,0	7,0
49,4	50	$5,9 \pm 0,2$	$48,7 \pm 0,3$	87,9	2,6	8,0
49,7	100	$6,9 \pm 0,2$	$99,8 \pm 0,1$	86,1	0,2	7,2
98,8	10	$9,8 \pm 0,3$	$9,8 \pm 0,1$	90,0	2,0	9,9
99,0	50	$9,0 \pm 0,3$	$48,7 \pm 0,3$	90,9	2,6	10,7
99,0	100	$11,0 \pm 0,3$	$99,8 \pm 0,1$	88,9	0,2	8,9

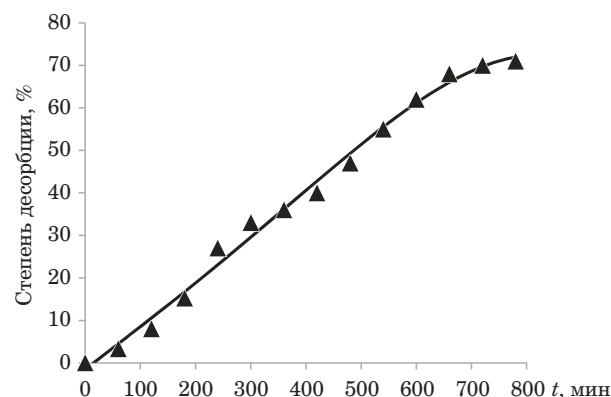


Рис. 1. Зависимость степени десорбции ЭГ ($C_{0\text{ЭГ}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$) от времени в статическом режиме

Коэффициент разделения ЭГ и соли определяли как относительное изменение отношений концентраций компонентов в исходной смеси к их концентрациям после сорбции:

$$\alpha = \frac{C_{0\text{ЭГ}}/C_{0\text{KCl}}}{C_{\text{ЭГ}}/C_{\text{KCl}}} \quad (2)$$

Характеристики твердофазной экстракции ЭГ и KCl на УНТ «Деалтом» представлены в табл. 1.

Таким образом, углеродные нанотрубки «Деалтом» являются эффективным сорбентом для твердофазной экстракции ЭГ из его водно-солевого раствора (степень извлечения ЭГ данными УНТ составляет 86 – 94 % при однократной сорбции) и разделения компонентов водно-солевого раствора ЭГ + KCl. Хлорид калия данными УНТ из водного раствора практически не сорбируется. Высокая адсорбция этиленгликоля и низкая адсорбция хлорида калия из водных растворов, обеспечивающая эффективное разделение, обусловлена следующими причинами. В водном растворе ЭГ образует водородные связи с молекулами воды, однако образование водородных связей молекул воды друг с другом энергетически более выгодно, и они стремятся «удалить» этиленгликоль к поверхности углеродных нанотрубок (гидрофобное взаимодействие) [19]. Хлорид калия гидрофилен. Катион калия гидратируется молекулами воды и образует с ними более прочные связи, чем с УНТ. Поэтому между катионом и УНТ присутствуют молекулы воды. Однако вследствие свойства гидрофобности УНТ [20] взаимодействие нанотрубок и молекул воды отсутствует или является слабым, что обуславливает значительно меньшее сорбционное взаимодействие гидратированного катиона калия и УНТ по сравнению с взаимодействием ЭГ – УНТ.

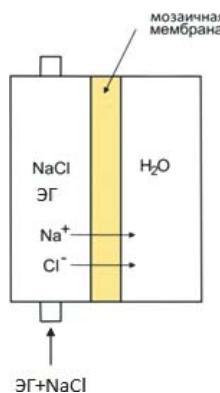


Рис. 2. Ячейка для проведения диализа с мозаичной мембранный АК-45

Коэффициенты разделения ЭГ и хлорида калия (см. табл. 1) свидетельствуют об эффективном разделении.

Десорбцию ЭГ проводили в статическом режиме в течение 13 ч 0,1 М раствором пропанола-2. Данный растворитель был выбран вследствие эффективного извлечения им ЭГ с активных углей [21]. После сорбции УНТ на фильтре «белая лента» помещали в колбу, добавляли 0,1 М водный раствор пропанола-2 и активно перемешивали в шейкер-инкубаторе при температуре 25 °C, затем раствор центрифугировали и определяли концентрацию ЭГ после десорбции.

На рис. 1 представлена зависимость степени десорбции ЭГ в статическом режиме от времени ($C_{0\text{ЭГ}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$). Из рис. 1 видно, что степень десорбции ЭГ за 13 ч составляет 71 %, при $t > 650$ мин кривая практически выходит на плато.

Наличие хлорида калия не влияет на десорбцию ЭГ, KCl не десорбируется 0,1 М водным раствором пропанола-2.

Диализ с мозаичной мембранный АК-45. В обозначении мозаичных мембран АК-*N* число *N* показывает процентное содержание анионообменной составляющей в ионообменном материале мембранны. В работе [18] рассмотрены ММ с *N* = 30, 45 и 80 и показано, что наиболее эффективный перенос соли наблюдается при диализе через АК-45. Если катионообменная часть мембранны АК находится в Na-форме, а анионообменная часть — в Cl-форме, то говорят, что мембра на находится в NaCl-форме.

Диализ водно-солевых растворов NaCl (KCl) + ЭГ проводили в двухкамерной ячейке с проточной исходной секцией и закрытой приемной секцией (рис. 2), разделенной мозаичной мембранный АК-45. При исследовании переноса водного раствора NaCl для исключения ионного обмена ММ находились в NaCl-форме, при исследовании переноса водного раствора KCl — в KCl-форме. Растворы, состав которых приведен

Таблица 2. Состав исходных растворов и коэффициенты разделения ЭГ и соли диализом с мозаичной мембраной АК-45

Номер раствора	Концентрация, моль/дм ³			Коэффициент разделения ЭГ и соли, а
	ЭГ	NaCl	KCl	
1	9,90 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻³	—	38,0
2	9,88 · 10 ⁻²	0,01	—	30,8
3	9,88 · 10 ⁻²	0,1	—	23,7
4	9,92 · 10 ⁻²	—	1,0 · 10 ⁻³	19,4
5	9,90 · 10 ⁻²	—	0,01	17,5
6	9,92 · 10 ⁻²	—	0,1	13,4

в табл. 2, подавали в исходную проточную секцию. Скорость подачи во всех случаях составляла 2,9 мл/мин, так как экспериментально установлено, что при данной скорости наблюдается наибольший поток электролита через мембранны.

В приемной секции до начала диализа находилась дистиллированная вода. Через 15, 30, 60, 120, 180, 240 мин пермеат сливал и анализировали (ЭГ определяли редоксметрическим титрованием, хлориды калия и натрия — методом фотометрии пламени). Приемную секцию вновь заполняли дистиллированной водой.

Численные значения отношений C/C_0 для мембран АК-30, АК-45 и АК-80 представлены в работе [18, табл. 2]. На рис. 3 представлена зависимость отношения C/C_0 концентраций ЭГ (соли) в приемной и исходной секциях от времени диализа через мембрану АК-45.

Как следует из рис. 2, NaCl и KCl достаточно эффективно переносятся через мембрану АК-45, а перенос ЭГ очень незначителен. На основе расчета отношений концентраций в исходной и приемной секциях вычислили коэффициенты разделения ЭГ и соли для растворов № 1 – 6 (см. табл. 2).

Анализ рис. 2 также показывает, что наиболее эффективно соль переносится через ММ АК-45 из растворов малых концентраций, что обусловлено структурными особенностями мозаичной мембранны [18]. Это приводит к снижению коэффициентов разделения при увеличении начальной концентрации соли (см. табл. 2).

Таким образом, диализ с мозаичными мембранными позволяет существенно снизить концентрацию соли в водно-солевом растворе ЭГ. При газохроматографическом определении ЭГ в водно-солевом растворе происходит осаждение соли на инжекторных лайнерах хроматографической системы, что снижает чувствительность определения. Вследствие этого инжекторные лайнера необходимо регулярно проверять и при наличии на них осадка заменять на новые, что достаточно

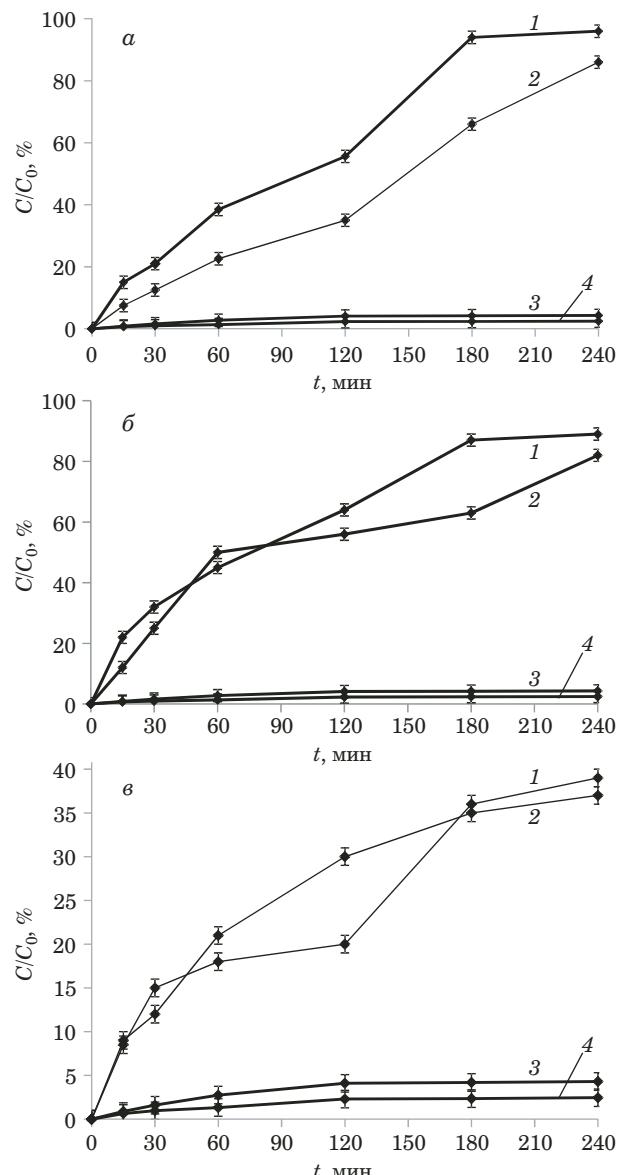


Рис. 3. Зависимость отношений C/C_0 концентраций NaCl (1), KCl (2), ЭГ через АК-45 в KCl (3) и ЭГ через АК-45 в NaCl (4) в приемной и исходной секциях от времени диализа для различных исходных концентраций соли ($C_{\text{исх}}(\text{ЭГ}) \approx 0,1 \text{ моль/дм}^3$): а — $C_{\text{исх}}(\text{NaCl}, \text{KCl}) = 0,001$; б — 0,01; в — 0,1 моль/дм³

дорого. Существенно продлить срок их службы позволяет снижение концентрации солей в исходном растворе.

Разработанный способ пробоподготовки для аналитического контроля содержания ЭГ в его водно-солевых растворах характеризуется следующими параметрами.

1. Коэффициенты разделения ЭГ и KCl на углеродных нанотрубках «Деалтом» лежат в интервале 7 – 15 (для $0,001 \leq C_0 \text{ЭГ} \leq 0,1, 0,001 \leq C_0 \text{KCl} \leq 0,1 \text{ моль/дм}^3$). При этом степень извлечения ЭГ составляет 86 – 94 % при однократной экстракции, хлорид калия данными УНТ практически не сорбируется. Активные угли, ис-

пользуемые для извлечения ЭГ из водного раствора, дают степень извлечения ЭГ 74 % для C_0 ЭГ ~ 0,004 моль/дм³ [2]. Это показывает перспективность применения УНТ «Деалтом» для концентрирования ЭГ из водных растворов.

2. Коэффициенты разделения ЭГ и хлоридов щелочных металлов диализом с мембраной АК-45 лежат в интервале 13 – 38. Выявлено, что данная мембрана эффективна для переноса солей щелочных металлов из маломинерализованных водных растворов, в отличие от традиционных ионообменных мембран, где данный перенос отсутствует вследствие явления Доннана. За 4 ч диализа через мембрану АК-45 в NaCl-форме переносится 96 % NaCl (C_0 = 0,001 моль/дм³), 87 % NaCl (C_0 = 0,01 моль/дм³), для KCl-формы — 86 и 82 % KCl соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohammadi A. H., Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition / J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 1374 – 1377.
2. Шулаев М. В., Баширов Р. Р., Емельянов В. М. Исследование адсорбционной очистки сточных вод производства органического синтеза с использованием промышленного отхода перлита / Башкирский хим. журн. 2009. Т. 16. № 3. С. 23 – 30.
3. Livesey J. F., Perkins S. L., Tokessy N. E., et al. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed-or Capillary-Column Gas Chromatography / Clinical Chem. 1995. Vol. 41. N 2. P. 300 – 305.
4. Hong S., Duttweiler C. M., Lemley A. T. Analysis of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems / J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 857. N 1 – 2. P. 205 – 216.
5. Бельцов В. А., Грибова Е. Д. Определение спиртов методом газовой хроматографии в пластовой воде: материалы студенческого научного форума. <https://www.scienceforum.ru/2016/pdf/23960.pdf>.
6. Постнов В. Н., Родников О. В., Москвин Л. Н. и др. От углеродныхnanoструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования / Успехи химии. 2016. Т. 85. № 2. С. 115 – 138.
7. Бутырская Е. В., Белякова Н. В., Нечаева Л. С. и др. Сорбционные взаимодействия этиленгликоля с углеродными нанотрубками / Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 527 – 532.
8. Weinstein J. N., Caplan S. R. Charge-mosaic membranes: Dialytic separation of electrolytes from nonelectrolytes and amino acids / Science. 1970. Vol. 169. N 3943. P. 296 – 298.
9. Fukuda T., Yang W., Yamauchi A. KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system / J. Membrane Sci. 2003. Vol. 212. N 1 – 2. P. 255 – 261.
10. Higa M., Masuda D., Kobayashi E., et al. Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers: 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes / J. Membrane Sci. 2008. Vol. 310. N 1 – 2. P. 466 – 473.
11. Fujimoto T. Artificial membranes from multiblock copolymers 1. Fabrication of acharge-mosaic membrane and preliminary tests of dialysis and piezodialysis / J. Membrane Sci. 1984. Vol. 20. P. 313 – 324.
12. Sollner K. Über mosaikmembranen / Bio. Chem. Z. 1932. Vol. 244. P. 370.
13. Neihof R., Sollner K. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. 1. An outline of the theory and its quantitative test in model systems with auxiliary electrodes / J. Phys. Colloid. 1950. Vol. 54. P. 157 – 176.
14. Neihof R., Sollner K. Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. II. A quantitative test of the theory in model systems which do not involve the use of auxiliary electrodes / J. General Physiology. 1955. Vol. 33. P. 613 – 622.
15. Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / J. Membrane Sci. 2005. Vol. 263. N 1 – 2. P. 1 – 29.
16. Kedem O., Katchalsky A. Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes / Trans. Faraday Soc. 1963. Vol. 59. P. 1918 – 1942.
17. Пат. 115240 РФ N20111102537/05. Комбинированные мембранны с заранее заданной избирательной селективностью: заявл. 24.01.11; опубл. 27.04. 12.
18. Butyrskaya E., Belyakova N., Nechaeva L., et al. Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis Through the Composite Membranes / Amer. J. Anal. Chem. 2016. Vol. 7. P. 478 – 486.
19. Lin Y. S., Hsiao P. Y., Chieng C. C. Constructing a force interaction model for thermal conductivity computation using molecular dynamics simulation: Ethylene glycol as an example / J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 154509.
20. Wu Y., Hudson J. S., Lu Q., et al. Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Phospholipids / J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. N 6. P. 2475 – 2478.
21. Berezhkin V., Drugov Y. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis / J. Chromatography Library. 1991. Vol. 49. P 1 – 211.

REFERENCES

1. Mohammadi A. H., Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + ethylene glycol or salt (NaCl, KCl, or CaCl₂) + methanol aqueous solution: Experimental determination of dissociation condition / J. Chem. Thermodynamics. 2009. Vol. 41. P. 1374 – 1377.
2. Shulaev M. V., Bashirov R. R., Emel'yanov V. M. Research of the adsorptive sewage treatment of production of organic synthesis with use of industrial waste of perlite / Bashkir. Khim. Zh. 2009. Vol. 16. N 3. P. 23 – 30 [in Russian].
3. Livesey J. F., Perkins S. L., Tokessy N. E., et al. Simultaneous Determination of Alcohols and Ethylene Glycol in Serum by Packed-or Capillary-Column Gas Chromatography / Clinical Chem. 1995. Vol. 41. N 2. P. 300 – 305.
4. Hong S., Duttweiler S. M., Lemley A. T. Analysis of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems / J. Chromatogr. A. 1999. Vol. 857. N 1 – 2. P. 205 – 216.
5. Bel'tsov V. A., Gribova E. D. Definition of alcohols by method of a gas chromatography in reservoir water. <https://www.scienceforum.ru/2016/pdf/23960.pdf> [in Russian].
6. Postnov V. N., Rodnikov O. V., Moskvin L. N., et al. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration / Rus. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 2. P. 115 – 138.
7. Butyrskaya E. V., Belyakova N. V., Nechaeva L. S., et al. Sorption interactions between ethylene glycol and carbon

- nanotubes / Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91. N 3. P. 567 – 571.
8. **Weinstein J. N., Caplan S. R.** Charge-mosaic membranes: Dialytic separation of electrolytes from nonelectrolytes and amino acids / Science. 1970. Vol. 169. N 3943. P. 296 – 298.
9. **Fukuda T., Yang W., Yamauchi A.** KCl transport mechanism across charged mosaic membrane in KCl-sucrose mixed system / J. Membrane Sci. 2003. Vol. 212. N 1 – 2. P. 255 – 261.
10. **Higa M., Masuda D., Kobayashi E., et al.** Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers: 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes / J. Membrane Sci. 2008. Vol. 310. N 1 – 2. P. 466 – 473.
11. **Fujimoto T.** Artificial membranes from multiblock copolymers 1. Fabrication of a charge-mosaic membrane and preliminary tests of dialysis and piezodialysis / J. Membrane Sci. 1984. Vol. 20. P. 313 – 324.
12. **Sollner K.** Über mosaikmembranen / Bio. Chem. Z. 1932. Vol. 244. P. 370.
13. **Neihof R., Sollner K.** Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. 1. An outline of the theory and its quantitative test in model systems with auxiliary electrodes / J. Phys. Colloid. 1950. Vol. 54. P. 157 – 176.
14. **Neihof R., Sollner K.** Quantitative Electrochemical Theory of the Electrolyte Permeability of Composite Membranes Composed of Selectively Anion-Permeable and Selectively Cation-Permeable Parts, and Its Experimental Verification. II. A quantitative test of the theory in model systems which do not involve the use of auxiliary electrodes / J. General Physiology. 1955. Vol. 33. P. 613 – 622.
15. **Xu T.** Ion exchange membranes: State of their development and perspective / J. Membrane Sci. 2005. Vol. 263. N 1 – 2. P. 1 – 29.
16. **Kedem O., Katchalsky A.** Permeability of composite membranes. Part 1. Electric current, volume flow and flow of solute through membranes / Trans. Faraday Soc. 1963. Vol. 59. P. 1918 – 1942.
17. RF Pat. 115240 N 20111102537/05. The combined membranes with in advance set selective selectivity: appl. 24.01.11; publ. 27.04.12 [in Russian].
18. **Butyrskaya E., Belyakova N., Nechaeva L., et al.** Metal Salt and Non-Electrolyte Separation by Means of Dialysis Through the Composite Membranes / Amer. J. Anal. Chem. 2016. Vol. 7. P. 478 – 486.
19. **Lin Y. S., Hsiao P. Y., Chieng C. C.** Constructing a force interaction model for thermal conductivity computation using molecular dynamics simulation: Ethylene glycol as an example / J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 154509.
20. **Wu Y., Hudson J. S., Lu Q., et al.** Coating Single-Walled Carbon Nanotubes with Phospholipids / J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. N 6. P. 2475 – 2478.
21. **Berezkin V., Drugov Y.** Gas Chromatography in Air Pollution Analysis / J. Chromatography Library. 1991. Vol. 49. P. 1 – 211.