

Model matematyczny transportu roztworów substancji dysocjujących przez membranę polimerową z polaryzacją stężeniową

JOLANTA JASIK-ŚLĘZAK, ANDRZEJ ŚLĘZAK

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania, Politechnika Częstochowska

Streszczenie

Przedstawiono model matematyczny strumienia objętościowego (J_{vm}) przez neutralną membranę polimerową, z istniejącymi po obydwu jej stronach stężeniowymi warstwami granicznymi. Ten model, oparty na równaniach Kedem-Katchalsky'ego dla elektrolitów, opisuje strumień objętościowy generowany przez bodźce osmotyczne i hydrauliczne dla niejednorodnych roztworów substancji dysocjujących. Nieliniowe równania dla strumienia objętościowego użyto do obliczeń w liniowym zakresie stabilności hydrodynamicznej.

Słuszność tego modelu potwierdzono dla roztworów binarnych, na podstawie badań przeprowadzonych przy pomocy komórki z membraną ustawioną wertykalnie. W zestawie pomiarowym, wodny roztwór KCl był umieszczony po jednej stronie membrany. Po przeciwnej stronie membrany był umieszczony roztwór amoniaku w wodnym roztworze KCl. Zaobserwowano dobrą zgodność pomiędzy danymi eksperymentalnymi J_{vm} i wynikami obliczeń na podstawie równań modelowych J_{vm} .

Słowa kluczowe: transport membranowy, równania Kedem-Katchalsky'ego, dysocjacja

Mathematical model describing the transport of dissociating substances solutions through polymeric membrane with concentration polarization

Summary

Mathematical model of the volume flux through neutral polymeric membrane with concentration boundary layers on both sides of this membrane is presented. This model was based on the Kedem-Katchalsky equations for electrolyte solutions and describes the volume flux generated by osmotic and hydrostatic forces for dissociating substance non-homogeneous solutions. Nonlinear equation for volume flux was used for numerical calculations in linear regime of hydrodynamic stability. The validity of this model for binary solutions was confirmed by using a cell with a vertically mounted membrane.

In the experimental set-up aqueous solution of KCl was placed on one side of the membrane. Whereas the ammonia in aqueous solution of KCl was placed at the other site of the membrane. The good correlation between the experimental data of J_{vm} and the results of calculation based on the model equations of J_{vm} was observed.

Key words: membrane transport, Kedem-Katchalsky equations, dissociation

WSTĘP

Membrany polimerowe zarówno naturalne jak i sztuczne są bardzo czułe na zmiany ich wewnętrznego i zewnętrznego środowiska fizykochemicznego. W związku z tym ilość przenikającej przez membranę substancji może być kontrolowana przez zmiany odczynu kwasowo-zasadowego, stężenia, gęstości

roztworów zewnętrznych i/lub zewnętrznych pól fizycznych [1–3].

Większość spontanicznie zachodzących procesów transportu prowadzi do czasowo-przestrzennej ewolucji pola stężeń, polegającej na kreacji lokalnych niejednorodności sterujących transportem membranowym [4–6]. Przejawem tego procesu jest polaryzacja stężeniowa, polegająca na formowaniu się po obydwu stronach membrany, stężeniowych warstw granicznych (CBL) [7, 8]. Jedną z konsekwencji polaryzacji stężeniowej w systemach membranowych jest zmiana stężeń na stykach membrana/roztwór [9]. Oznacza to, że poprzez redukcję wartości gradientu stężenia w poprzek membrany, zmniejszeniu ulegają zarówno osmotyczne jak i dyfuzyjne przepływy membranowe [10]. Mówiąc inaczej CBL pełni rolę dodatkowych barier kinetycznych w procesie przenikania dla szybko przenikających molekuł, zarówno przez membrany naturalne jak i sztuczne [7, 11]. Szybkość i efektywność transformacji chemicznych wewnątrz CBL jest określana przez dostępność reagentów. Oznacza to, że grubość CBL pełni tu funkcję regulatorową [12].

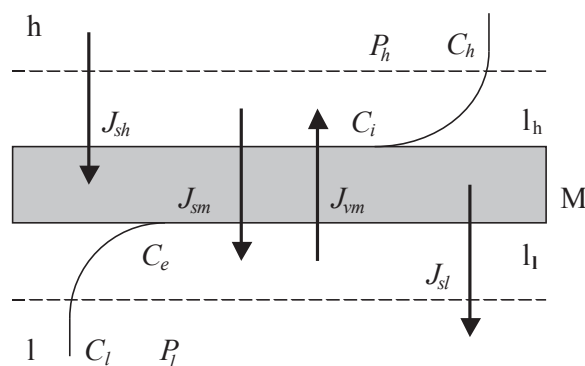
W naszych pracach [np. 3, 13, 14], warstwy te są traktowane jako ciekłe membrany (pseudomembrany). W związku z tym przypisuje im się odpowiednie właściwości transportowe, wyrażane poprzez wartości odpowiednich współczynników przenikania. Geometrię CBL można obliczyć na podstawie pomiarów strumienia objętościowego [7, 15] lub czasowych charakterystyk potencjałów membranowych w otoczeniu membrany [8, 16]. Profile stężeniowe, na podstawie których określana jest grubość CBLs można zarejestrować także metodami optycznymi, np. metodą laserowej interferometrii Macha-Zehndera [6, 9] czy holografii [17].

W poprzednich pracach [13, 14] przedstawiono model matematyczny strumienia objętościowego, przenikającego przez neutralną membranę z istniejącymi po obydwu jej stronach stężeniowymi warstwami granicznymi. Ten model, oparty na równaniach Kedem-Katchalsky'ego dla substancji niedysocjujących, opisuje strumień objętościowy wygenerowany przez bodziec osmotyczny i hydrostatyczny dla niejednorodnego roztworu nieelektrolitu. W obecnej pracy ów model zostanie rozwinięty. Mianowicie wychodząc z równań Kedem-Katchalsky'ego dla substancji dysocjujących otrzymamy model matematyczny strumienia objętościowego, przenikającego przez elektroodbojną membranę z istniejącymi po obydwu jej stronach stężeniowymi warstwami granicznymi.

UKŁAD MEMBRANOWY

Przedmiotem rozważań będzie transport membranowy w przedstawionym na rycinie 1 układzie, w którym ustawiona w płaszczyźnie horyzontalnej membrana (M) rozdziela przedziały (l) i (h), wypełnione rozcieńczonymi i nie mieszanymi mechanicznie roztworami tych samych substancji o stężeniach w chwili początkowej C_h i C_l ($C_h > C_l$). Zakładamy, że roztwory w chwili początkowej są jednorodne, zarówno w każdym punkcie roztworów jak i na powierzchni styku roztworów z membraną. Ponadto zakładamy, że membrana jest izotropowa, symetryczna, elektroodbojna i selektywnie przepuszczalna dla wody i rozpuszczonych w niej substancji. Będziemy badać jedynie stacjonarne procesy transportu membranowego, zachodzące w warunkach izotermicznych.

W takich warunkach woda i substancje rozpuszczone, dyfundujące przez membranę, formują po obydwu jej stronach stężeniowe warstwy graniczne l_l oraz l_h , o charakterze pseudo-membran. Grubość tych warstw dla stanu stacjonarnego wynosi odpowiednio δ_h i δ_l . Uformowane warstwy powodują, że



Ryc. 1. Układ membranowy: M – membrana; l_l i l_h – stężeniowe warstwy graniczne (CBLs), P_h i P_l – ciśnienia mechaniczne; C_l i C_h – stężenia roztworów poza warstwami; C_e i C_i – stężenia roztworów na granicach l_l/M i M/l_h ; J_{vm} – strumień objętościowy przez membranę M; J_{sl} , J_{sh} i J_{sm} – strumienie solutu odpowiednio przez warstwy l_l , l_h oraz membranę M

FIG. 1. The membrane system: M – membrane; l_l and l_h – the concentration boundary layers (CBLs), P_h and P_l – mechanical pressures; C_l and C_h – concentrations of solutions outside the boundaries; C_e and C_i – the concentrations of solutions at boundaries l_l/M and M/l_h ; J_{vm} – the volume fluxes through membrane M; J_{sl} , J_{sh} and J_{sm} – the solute fluxes through layers l_l , l_h and membrane, respectively

w stanie stacjonarnym stężenia roztworów na stykach l_h/M i M/l_l zmieniają się odpowiednio do wartości C_i oraz C_e ($C_h > C_i > C_e$, $C_i > C_e > C_l$).

Zgodnie z formalizmem Kedem-Katchalsky'ego [18] właściwości transportowe membrany określone są przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) i przepuszczalności substancji rozpuszczonej (ω_m). Właściwości transportowe warstw l_l i l_h są scharakteryzowane odpowiednio przez współczynniki: odbicia spełniające warunek $\sigma_l = \sigma_h = 0$ oraz współczynniki dyfuzji D_l i D_h . Strumień objętościowy i strumień substancji rozpuszczonej przez membranę oznaczony odpowiednio przez J_{vm} i J_{sm} . Strumienie substancji rozpuszczonej przez warstwy l_l i l_h są oznaczone odpowiednio przez J_{sl} i J_{sh} .

MODEL MATEMATYCZNY TRANSPORTU MEMBRANOWEGO ROZTWORÓW SUBSTANCJI DYSOCJUJĄCYCH

Równania Kedem-Katchalsky'ego są wiarygodnym narzędziem badania biernego transportu membranowego. W przypadku binarnych, jednorodnych, dysocjujących i rozcieńczonych roztworów, transport można opisać przez strumienie objętościowy (J_v) i solutu (J_s). Zależność pomiędzy strumieniami i generującymi je bodźcami ($\Delta\pi$ i/lub ΔP) są następujące

$$J_v = L_p(\sigma\Delta\pi - \Delta P) \quad (1)$$

$$J_s = \omega\Delta\pi + J_v\bar{C}(1-\sigma) \quad (2)$$

gdzie:

L_p , σ oraz ω są współczynnikami odpowiednio przepuszczalności hydraulicznej, odbicia i przepuszczalności solutu, $\Delta P = P_h - P_l$ jest różnicą ciśnień mechanicznych, $\Delta\pi = fRT(C_h - C_l)$ jest różnicą ciśnień osmotycznych (RT jest iloczynem stałej gazowej i temperatury termodynamicznej; C_h i C_l są stężeniami roztworów w przedziałach odpowiednio h oraz l ; f jest współczynnikiem osmotycznym Van't Hoffa, który wyraża zwiększenie asocjacji lub dysocjacji solutu i spełnia relację $1 \leq f \leq k$; $=(C_h - C_l)[\ln(C_h C_l^{-1})]^{-1} \approx 0,5(C_h + C_l)$ reprezentuje średnie stężenie solutu w membranie).

Dla stanu stacjonarnego, w którym warstwa l_h zmniejsza stężenie C_h do wartości C_i , a warstwa l_l zwiększa stężenie C_l do wartości C_e , równanie (1) przyjmie postać

$$J_{vm} = L_p[\sigma_m fRT(C_i - C_e) - \Delta P] \quad (3)$$

Nieznane stężenia C_i i C_e można obliczyć na podstawie równania (2), przyjmując, że w stanie stacjonarnym spełniony jest następujący warunek

$$J_{sh} = J_{sm} = J_{sl} \quad (4)$$

W celu obliczenia tych stężeń przeprowadzimy następujące rozważania. Dla warstwy l_h , membrany (M) oraz warstwy l_l , równanie (2) można zapisać w następujących postaciach

$$J_{sh} = fD_h\delta_h^{-1}(C_h - C_i) + J_{vm}\bar{C}_h \quad (5)$$

$$J_{sm} = f\omega_m RT(C_i - C_e) + J_{vm}\bar{C}_m(1 - \sigma_m) \quad (6)$$

$$J_{sl} = fD_l\delta_l^{-1}(C_e - C_l) + J_{vm}\bar{C}_l \quad (7)$$

gdzie:

$$\bar{C}_h = 0,5(C_h + C_i), \quad \bar{C}_m = 0,5(C_i + C_e), \quad \bar{C}_l = 0,5(C_e + C_l).$$

Uwzględniając równania (5)–(7) w równaniu (4) otrzymujemy

$$C_i = \frac{\gamma_0 + \gamma_1 J_{vm} + \gamma_2 J_{vm}^2}{\psi_0 + \psi_1 J_{vm} + \psi_2 J_{vm}^2} \quad (8)$$

$$C_e = \frac{\upsilon_0 + \upsilon_1 J_{vm} + \upsilon_2 J_{vm}^2}{\psi_0 + \psi_1 J_{vm} + \psi_2 J_{vm}^2} \quad (9)$$

gdzie:

$$\gamma_0 = f^2[C_h D_h \delta_h^{-1}(D_l \delta_l^{-1} + \omega_m RT) + C_l \omega_m RT D_l \delta_l^{-1}]$$

$$\gamma_1 = 0,5f[(\omega_m RT + D_l \delta_l^{-1})(C_h - C_l) + \sigma_m (C_h D_h \delta_h^{-1} + C_l D_l \delta_l^{-1})]$$

$$\gamma_2 = 0,25[C_l + \sigma_m (C_h - C_l)]$$

$$\psi_0 = f^2[D_l \delta_l^{-1}(D_h \delta_h^{-1} + \omega_m RT) + \omega_m RT D_h \delta_h^{-1}]$$

$$\psi_1 = 0,5f\sigma_m (D_h \delta_h^{-1} - D_l \delta_l^{-1})$$

$$\psi_2 = 0,25(1 - 2\sigma_m)$$

$$\upsilon_0 = f^2[C_l D_l \delta_l^{-1}(D_h \delta_h^{-1} + \omega_m RT) + C_h \omega_m RT D_h \delta_h^{-1}]$$

$$\upsilon_1 = 0,5f[(\omega_m RT + D_h \delta_h^{-1})(C_h - C_l) - \sigma_m (C_h D_h \delta_h^{-1} + C_l D_l \delta_l^{-1})]$$

$$\upsilon_2 = 0,25[C_h - \sigma_m (C_h - C_l)]$$

Uwzględniając wyrażenia (8) i (9) w równaniu (3) otrzymujemy

$$J_{vm}^3 + \phi_0 J_{vm}^2 + \phi_1 J_{vm} + \phi_2 = 0 \quad (10)$$

gdzie:

$$\phi_0 = \{\psi_1 + L_p[\psi_2 \Delta P - f \sigma_m RT(\gamma_2 - \upsilon_2)]\} \psi_2^{-1}$$

$$\phi_1 = \{\psi_0 + L_p[\psi_1 \Delta P - f \sigma_m RT(\gamma_1 - \upsilon_1)]\} \psi_2^{-1}$$

$$\phi_2 = L_p[\psi_0 \Delta P - f \sigma_m RT(\gamma_0 - \upsilon_0)] \psi_2^{-1}$$

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Badania przepływów objętościowych przeprowadzono za pomocą zestawu pomiarowego opisanego w poprzedniej pracy [11]. Ów zestaw składał się z dwóch cylindrycznych naczyń pomiarowych (h, l) o jednakowej objętości (V) spełniającej warunek $V_h = V_l = 200 \text{ cm}^3$. Naczynie h zawierało roztwór NH_4OH w wodnym roztworze KCl, natomiast naczynie l – wodny roztwór KCl.

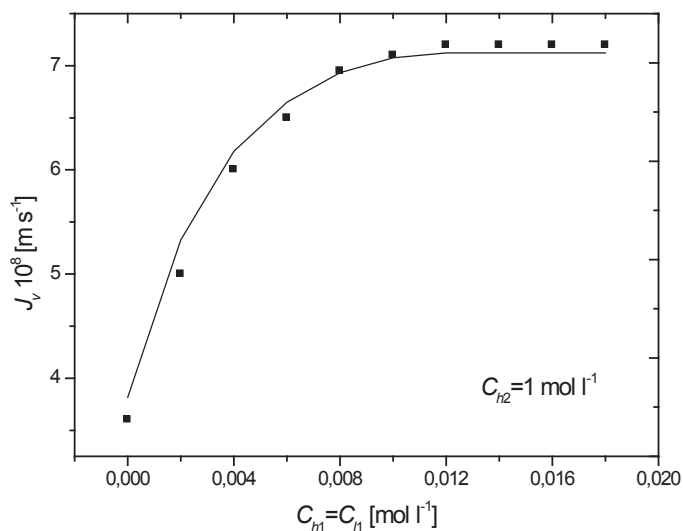
Należy zaznaczyć, że stężenie KCl w obydwu naczyniach było jednakowe ($C_{h1} = C_{l1}$). Stężenie NH_4OH w naczyniu wynosiło $C_{h2} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ i było stałe we wszystkich eksperymentach. We wszystkich eksperymentach nie używano mieszania mechanicznego roztworów. Naczynia h i l rozdzielala membrana *Nephrophan* o powierzchni $S = 3,36 \text{ cm}^2$ i właściwościach transportowych określonych przez współczynniki: przepuszczalności hydraulicznej (L_p), odbicia (σ_m) oraz przepuszczalności solutu (ω_m). Wartości tych współczynników dla NH_4OH wyznaczone w serii niezależnych doświadczeń, wynoszą: $L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_m = 0,01$ oraz $\omega_m = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Współczynnik dyfuzji amoniaku w roztworze wynosił $D_2 = 2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

We wszystkich eksperymentach membrana była usytuowana w płaszczyźnie horyzontalnej. Ponadto do naczynia h podłączono wyskalowaną (z dokładnością do $0,5 \text{ mm}^3$) pipetę (K) ustawioną w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny membrany. Z kolei naczynie l było połączone z rezerwuarem roztworu KCl (N), o regulowanej wysokości ustawiania względem pipety K. Umożliwiało to kompensację ciśnienia hydrostatycznego ($\Delta P = 0$) występującego w zestawie pomiarowym. Strumień objętościowy obliczono na podstawie pomiarów zmiany objętości (ΔV) w pipecie K zachodzącej w czasie Δt , przez powierzchnię membrany S, stosując wzór $J_{vm} = (\Delta V) S^{-1} (\Delta t)^{-1}$ dla $\Delta P = 0$. Przepływy objętościowe zachodziły od naczynia l do naczynia h.

Badania doświadczalne przepływów objętościowych, polegały na wyznaczeniu czasowej charakterystyki strumienia objętościowego (J_{vm}) dla różnych stężeń roztworów. Eksperyment prowadzono do chwili uzyskania stanu stacjonarnego. Błąd względny popeł-

niany przy wyznaczaniu J_v nie był większy niż 3%. Na podstawie charakterystyk $J_{vm} = f(t)$, dla stanu stacjonarnego sporządzono charakterystykę $J_{vm} = f(C_{h1} = C_{l1}, C_{h2} = \text{const})$. Obliczenia strumienia J_{vm} wykonano na podstawie parametrów transportowych membran i roztworów (L_p , σ_m , ω_m , D_2) dla przypadku $\delta_l = \delta_h = \delta$, $D_l = D_h = D$ oraz $\Delta P = 0$. Ponadto uwzględniono tablicową wartość $R = 8,31 \text{ K mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Badania doświadczalne jak i obliczenia strumienia J_{vm} wykonano dla warunków izotermicznych w $T = 295 \text{ K}$.

Przedstawione na rycinie 2 wyniki badań doświadczalnych i obliczeń numerycznych uzyskano dla przypadku, gdy przedział l układu pomiarowego zawierał w chwili początkowej wodny roztwór KCl, a przedział h – roztwór amoniaku w wodnym roztworze KCl, wszystkie stężenia $C_{h2} = 1 \text{ mol l}^{-1}$. Stężenie amoniaku w przedziale l wynosiło $C_{l2} = 0 \text{ mol l}^{-1}$. We wszystkich eksperymentach, wodnego roztworu KCl używano jako rozpuszczalnika. Stężenie KCl zmieniano od 0 do $0,02 \text{ mol l}^{-1}$. W związku z tym jedynym bodźcem, który wywołuje przepływy objętościowe jest różnica ciśnień osmotycznych wprost proporcjonalna do różnicy stężeń amoniaku, gdyż różnica stężeń KCl wynosi zero.



RYC. 2. Ilustracja zależności $J_{vm} = f(C_{h1} = C_{l1}, C_{h2} = \text{const})$ otrzymanej na podstawie równania (10) (linia ciągła) i eksperymentu (■), dla membrany *Nephrophan* ($L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_m = 0,01$ oraz $\omega_m = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$) i $\Delta P = 0 \text{ Pa}$

FIG. 2. Illustration of dependence $J_{vm} = f(C_{h1} = C_{l1}, C_{h2} = \text{const})$ calculated on the basis of Eq. (10) (full line) and experiment (■), for membrane *Nephrophan* ($L_p = 5 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $\sigma_m = 0,01$ and $\omega_m = 2,7 \times 10^{-9} \text{ mol N}^{-1} \text{ s}^{-1}$) and $\Delta P = 0 \text{ Pa}$

Z przedstawionych na tej rycinie zależności wynika, że dodanie do obydwu przedziałów takiej samej ilości KCl, powoduje wzrost wartości strumienia objętościowego: od $J_{vm}=3,6 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ (dla $C_{h1}=C_{l1}=0 \text{ mol l}^{-1}$) do $J_{vm}=7,2 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ (dla $C_{h1}=C_{l1}=0,02 \text{ mol l}^{-1}$). Oznacza to, że w badanym zakresie stężeń rośnie 2-krotnie różnica ciśnień osmotycznych. Ponieważ różnice stężeń amoniaku i KCl są zachowane, jedynym wytłumaczeniem jest wzrost wartości współczynnika osmotycznego Van't Hoffa (f).

Wodny roztwór amoniaku, nazywany jest zasadą amoniową i zapisywaną jako NH_4OH , jest słabym elektrolitem. Stopień dysocjacji $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ wodnego roztworu tego związku chemicznego w temp. 25°C wynosi 1,3%. Wraz ze wzrostem stężenia stopień dysocjacji maleje. Oznacza to, że 1 mol l^{-1} wodny roztwór NH_4OH pod względem osmotycznym zachowuje się jak nieelektrolit. Wodny roztwór KCl jest mocnym elektrolitem, którego stopień dysocjacji nawet dla roztworów o dużych stężeniach jest równy 100%.

Dodanie do 1 mol l^{-1} wodnego roztworu NH_4OH pewnej ilości KCl, zmienia odczyn badanego roztworu z zasadowego na kwaśny i zwiększa stopień dysocjacji. Dla $C_{h1}=C_{l1} \geq 0,012 \text{ mol l}^{-1}$ strumień J_{vm} jest 2-krotnie większy w porównaniu do $C_{h1}=C_{l1}=0 \text{ mol l}^{-1}$. Oznacza to, że 2-krotnie wzrosła różnica ciśnień osmotycznych amoniaku. Można więc sądzić, że dla $C_{h1}=C_{l1} \geq 0,012 \text{ mol l}^{-1}$ stopień dysocjacji NH_4OH wzrósł do 100%.

WNIOSKI

1. Opracowano nieliniowy model matematyczny objętościowego transportu membranowego roztworów elektrolitów w warunkach polaryzacji stężeniowej, na podstawie liniowych równań Kedem-Katchalsky'ego. Model ten, który jest równaniem trzeciego stopnia, oprócz współczynników transportowych membrany, stężeniowych warstw granicznych i roztworów, zawiera współczynnik osmotyczny Van't Hoffa (f).
2. Zachowując oznaczenia dla nieelektrolitów zaproponowane w pracy [14], współczynniki występujące w równaniu (10) można zapisać w postaci

$$\phi_0 = \{ f\beta_1 + L_p[\beta_2\Delta P - f\sigma_m RT(\alpha_2 - \chi_2)] \} \beta_2^{-1}$$

$$\phi_1 = \{ f^2\beta_0 + L_p[f\beta_1\Delta P - f^2\sigma_m RT(\alpha_1 - \chi_1)] \} \beta_2^{-1}$$

$$\phi_2 = L_p[f^2\beta_0\Delta P - f^3\sigma_m RT(\alpha_0 - \chi_0)] \beta_2^{-1}$$

3. Współczynnik osmotyczny Van't Hoffa, występujący w równaniach Kedem-Katchalsky'ego w pierwszej potęgce, w zaproponowanym przez nas modelu należy przedstawić w postaci f^k , gdzie $k=1, 2, 3$.
4. Przedstawiony model matematyczny, może być wygodnym narzędziem do badania transportu membranowego w układach spolaryzowanych stężeniowo w warunkach zmiany odczynu środowiska.

LITERATURA

- [1] KROL J. J., WESSLING M., STRATHMANN.: Concentration polarization with monopolar ion exchange membranes: current-voltage curves and water dissociation. *J. Membr. Sci.* (1999), 162, 145–154.
- [2] NAIKI T., KARINO T.: Visualization of flow-dependent concentration polarization of macromolecules at the surface of a cultured endothelial cell monolayer fluorescence microscopy. *Biorheology* (2000), 37, 371–384.
- [3] ŚLĘZAK A., ŚLĘZAK I. H., ŚLĘZAK K. M.: Influence of the concentration boundary layers on membrane potential in a single membrane system. *Desalination* (2005), 184, 113–123.
- [4] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., ORNAL-WĄSIK B., WĄSIK S.: Evolution of concentration field in a membrane system. *J. Biochem. Biophys. Methods* (2005), 62, 153–162.
- [5] RUBINSTEIN I., ZALTZMANN B.: Electroosmotic slip of the second kind and instability in concentration polarisation at electrodialysis membranes. *Mathemat. Models Method. Appl. Sci.* (2001), 11, 263–300.
- [6] DWORECKI K., ŚLĘZAK A., WĄSIK S.: Temporal and spatial structure of the concentration boundary layers in membrane system. *Physica A* (2003), 326, 360–369.
- [7] BARRY P.H., DIAMOND J. M.: Effects of unstirred layers on membrane phenomena. *Physiol. Rev.* (1984), 64, 763–872.
- [8] GRZEGORCZYN S., ŚLĘZAK A.: Time characteristics of electromotive force in single-membrane cell for stable and unstable conditions of reconstructing of concentration boundary layers. *J. Membr. Sci.* (2006), 280, 485–493.
- [9] DWORECKI K.: Interferometric investigations of the near-membrane diffusion layers. *J. Biol. Phys.* (1995), 21, 37–49.

- [10] ŚLĘZAK A.: Irreversible thermodynamic model equations of the transport across a horizontally mounted membrane. *Biophys. Chem.* (1989), 34, 91–102.
- [11] PEPPENHEIMER J. R.: Role of pre-epithelial “unstirred” layers in a absorption of nutrients from the human jejunum. *J. Membr. Biol.* (2001), 179, 185–204.
- [12] WINNE D.: Unstirred layer as a diffusion barrier in vitro and in vivo. W: *Intestinal absorption and secretion*, F. Skadhause and K. Heintse (eds.) MTP-Press, Lancaster, (1981), 21–38.
- [13] ŚLĘZAK A.: Membrane transport of the non-homogeneous non-electrolyte solutions: mathematical model based on the Kedem-Katchalsky and Rayleigh equations. *Polym. Med.* (2007), 37, 57–66.
- [14] GRZEGORCZYN S., JASIK-ŚLĘZAK J., MICHALSKA-MAŁECKA K., ŚLĘZAK A.: Transport of non-electrolyte solutions through membrane with concentration polarization. *Gen. Physiol. Biophys.* (2008), 27, 315–321.
- [15] ŚLĘZAK A.: Metoda określania grubości stężeniowych warstw granicznych na podstawie pomiarów objętościowego strumienia osmotycznego roztworów ternarnych. *Polim. Med.* (2008), 38, 35–39.
- [16] POHL P., SAPAROV S. M., ANTONENKO.: The size of the unstirred layer as a function of the solute diffusion coefficient. *Biophys. J.* (1998), 75, 1403–1409.
- [17] FERNÁNDEZ-SEMPRE J., RUIZ-BEVIÁ F., GARCIA-ALGADO P., SALCEDO-DIAZ R.: Visualization and modeling of the polarization layer and reversible adsorption process in PEG-10000 dead-end ultrafiltration. *J. Membr. Sci.* (2009), 342, 279–290.
- [18] KATCHALSKY A., CURRAN P. F.: *Nonequilibrium thermodynamics in biophysics*, Harvard Univ. Press, Cambridge, 1965.

Adres do korespondencji

Katedra Zdrowia Publicznego, Wydział Zarządzania
Politechnika Częstochowska
al. Armii Krajowej 36b, 42-200 Częstochowa
tel. (034) 325 0395, tel./fax (034) 361 3876
e-mail:ajslezak@zim.pcz.pl

