

ВЛИЯНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ДОННАНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР/РАСТВОР

© 2012 А. В. Паршина, О. В. Бобрешова, К. А. Полуместная, Д. А. Коробова, Т. С. Титова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 12.12.2011 г.

Аннотация. Выявлены некоторые закономерности формирования потенциала Доннана на границе водных растворов, содержащих глицин, α -, β -аланин и лейцин, и перфторполимеров в смешанных формах катионов соответствующей аминокислоты и гидроксония. Для качественной интерпретации влияния ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на характеристики сенсора, аналитическим сигналом которого является потенциал Доннана, использовали подход Никольского-Эйзенмана для описания отклика потенциометрического сенсора. Для количественной оценки влияния компонентов мультиионного раствора на отклик сенсора использовали эмпирические методы многомерной градуировки.

Ключевые слова: потенциал Доннана, перфторированные сульфокатионитовые полимеры, аминокислоты, потенциометрический сенсор, многофакторный анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—6] нами обосновано и практически реализовано использование сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана на межфазной границе ионообменный полимер/ исследуемый раствор (ПД-сенсоров [7]), для определения органических и неорганических ионов в водных растворах. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсоров являются реакции протолиза и ионного обмена на границе ионообменник/ исследуемый раствор с участием как неорганических ионов, так и различных ионных форм органических электролитов. Поэтому ПД-сенсоры являются перекрестно чувствительными в индивидуальных и смешанных растворах органических электролитов, т.е. чувствительными к нескольким компонентам раствора одновременно. Сложный ионно-молекулярный состав таких растворов, концентрации компонентов в которых являются взаимозависимыми, определяет трудности количественного определения их компонентов и оценки влияния природы раствора и электродактивного материала на величину отклика сенсора. Особенно важной эта проблема является для растворов слабых электролитов, в которых концентрации ионов, цвиттерионов амфолита и ионов гидроксония (или

гидроксила) соизмеримы в широких диапазонах рН.

Целью данной работы является исследование влияния природы аминокислот и ионно-молекулярного состава перфторполимеров, используемых в качестве электродактивного материала ПД-сенсоров, на величину потенциала Доннана на границе полимер/раствор и, соответственно, на характеристики ПД-сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись индивидуальные и солянокислые водные растворы нейтральных аминокислот глицина (Gly), α -, β -аланина (α -, β -Ala), лейцина (Leu). Аналитические концентрации аминокислот и HCl в растворах варьировались в интервале $1,0 \cdot 10^{-4}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$ М. Ионный состав исследуемых растворов рассчитывали на основании экспериментальных значений рН с учетом уравнений электронейтральности, материального баланса и константы диссоциации аминогруппы исследуемых аминокислот ($pK_{2(\text{Gly, Leu})} = 9,6$; $pK_{2(\alpha-, \beta\text{-Ala})} = 9,69$ [8]). В индивидуальных растворах аминокислоты находятся преимущественно в цвиттерионной форме (рН от $4,25 \pm 0,18$ до $5,55 \pm 0,18$). В солянокислых растворах аминокислоты находятся одно-

временно в цвиттерионной и катионной форме (рН от $0,77 \pm 0,08$ до $5,5 \pm 0,2$).

В качестве электродактивного материала ПД-сенсора использовали перфторированные сульфокатионитовые полимеры (ПСП), предоставленные лабораторией мембранных процессов ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург, Россия). Исходные образцы ПСП в водородной форме, подготовленные по стандартной методике, затем обрабатывали в 1 М растворах Gly (образец № 1), α -Ala (образец № 2), β -Ala (образец № 3), Leu (образец № 4) при температуре кипения раствора или последовательно обрабатывали в этиленгликоле при температуре стеклования полимера ($110\text{ }^\circ\text{C}$) и в 1М растворах Gly (образец № 5), α -Ala (образец № 6), β -Ala (образец № 7), Leu (образец № 8) при температуре кипения раствора.

Электрохимическая ячейка для определения аминокислот в водных растворах, включала ПД-сенсор, стеклянный рН-селективный электрод (ЭЛС-43-07), хлоридсеребряный электрод сравнения (ЭВС-1М3.1), жидкостный анализатор (Эксперт-001-3 (0.1), ООО «Эконикс-эксперт»). Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов, в верхнем (объем 5 см^3) из которых установлен Ag/AgCl электрод, в нижнем (объем $0,5\text{ см}^3$) установлена трубка из ПСП (длина 6—8 см), таким образом, что один ее конец выступает в верхний корпус, а другой выступает в исследуемый раствор [6]. Верхний корпус ПД-сенсора заполнен раствором сравнения. Нижний корпус в рабочем состоянии освобождается от раствора сравнения. Время измерения отклика сенсора составляет 5—7 минут (время установления квазиравновесия [6]). Относительная инструментальная погрешность для измерения рН и ЭДС составляет 2.5% и 1.5%, соответственно.

Для качественной оценки влияния ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на отклик сенсора использовали подход Никольского-Эйзенмана для описания отклика потенциометрического сенсора [9]. Однако экспериментальные значения отклика ПД-сенсора в растворах электролитов не могут быть использованы для расчета их концентраций по термодинамическим уравнениям Никольского-Эйзенмана (или уравнениям Нернста, Доннана и др.), т.к. величины коэффициентов активности или других параметров связи активности и концентрации ионов вблизи межфазной границы ионообменный полимер/раствор электролита не известны. Поэтому для количественной оценки влияния

ионно-молекулярного состава электродактивного материала и природы аминокислоты на отклик сенсора использовали эмпирические методы многомерного анализа [10, 11]. Выбор вида градуировочной модели для определения концентраций компонентов растворов основывался на результатах исследования ионного состава растворов и типа корреляции отклика сенсора и концентрации определяемых компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНОГО СОСТАВА ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ И ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕНЦИАЛА ДОННАНА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР/РАСТВОР

Структуру ПСП формирует система наноразмерных каналов и пор с гидрофобными стенками и гидрофильными сульфокислотными группами, ориентированными в объем каналов [12]. Поэтому при обработке ПСП полярным органическим растворителем ЭГ при температуре стеклования полимера происходит инверсия сульфогрупп на поверхность, расширение межионных каналов полимера, увеличение обводнения ионообменных групп как в фазе, так и на поверхности полимера [13—15]. Это позволяет, во-первых, увеличить доступность ионообменных групп для катионов аминокислот (A^+) и цвиттерионов аминокислот (A^\pm); во-вторых, облегчить переход протона от ионообменных групп к A^\pm ; в-третьих, облегчить процесс реорганизации гидратного окружения вблизи ионообменных групп. Поэтому образцы ПСП № 5—7, предварительно модифицированные в этиленгликоле, должны отличаться от образцов № 1—3 большей обводненностью фиксированных групп и большей концентрацией A^+ как в объеме полимера, так и вблизи межфазной границы. Можно предположить, что в связи с низкой растворимостью Leu увеличение влагоемкости ПСП путем обработки их в этиленгликоле, незначительно влияет на концентрацию Leu^+ в фазе полимера при последующем кипячении в растворе аминокислоты (образец № 8) по сравнению с необработанным образцом № 4.

Квазиравновесия на межфазной границе ПСП с индивидуальными (*a*) и солянокислыми (*b*) растворами аминокислот и раствором сравнения в ПД-сенсоре представлены на рис. 1. Потенциал определяющими реакциями ПД-сенсора в индивидуальных растворах аминокислот являются реакции протолиза с участием A^\pm и реакции обмена

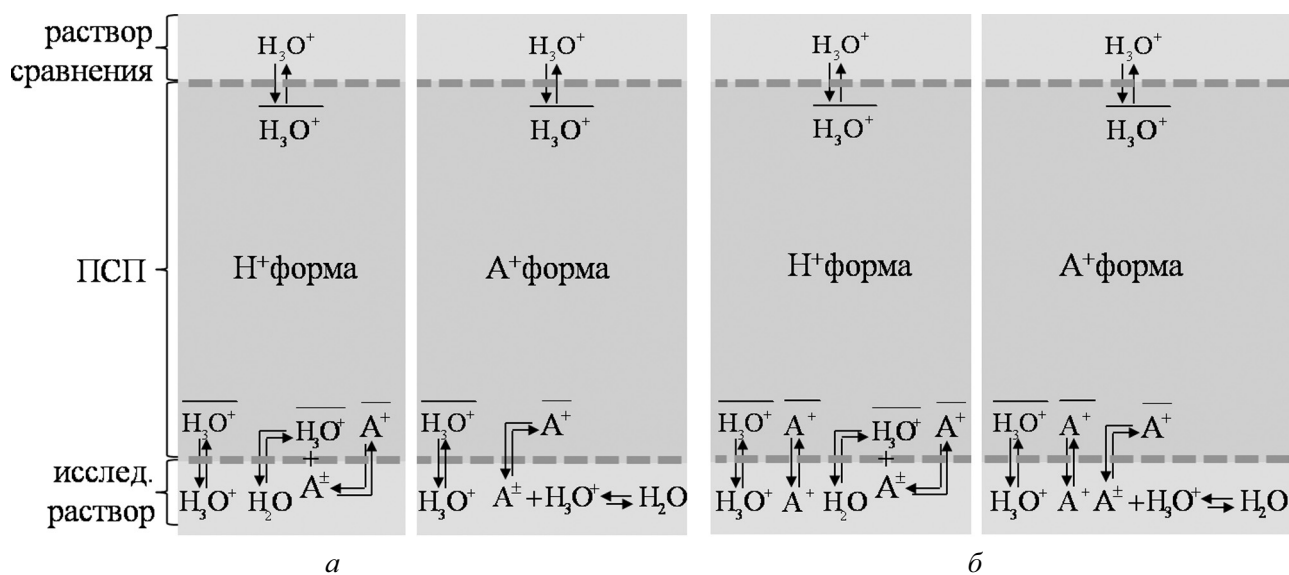


Рис. 1. Ионные равновесия на границе ПСП с индивидуальными (а) и солянокислыми (б) растворами аминокислот и растворами сравнения в ПД-сенсорах: A^+ , A^\pm — катионы, цвиттерионы нейтральных аминокислот

ионов H_3O^+ , тогда как в растворах $A \times HCl$ потенциал определяющими являются реакции протолитиза с участием A^\pm и реакции обмена ионов H_3O^+ и A^+ .

На рис. 2 представлены средние значения откликов (а) и угловые коэффициенты линейных градуировок (б) ПД-сенсоров на основе образцов ПСП №1—8 в индивидуальных растворах Gly, α -Ala, β -Ala, Leu и в эквимольных растворах Gly \times HCl, α -Ala \times HCl, β -Ala \times HCl, Leu \times HCl.

Для качественной интерпретации экспериментальных данных использовали подход Никольского-Эйзенмана [9] для описания отклика потенциометрического сенсора, т. к. в отличие от классического уравнения Никольского он учитывает степень диссоциации ионообменных групп, энергетическую неравноценность связей противоионов с фиксированными группами ионообменника, различающимися по составу, структуре, расположению в окружающей их среде, а также нелинейность связи активности и концентрации ионов в фазе ионообменника. В соответствии с потенциал определяющими реакциями (рис. 1) получены выражения для описания откликов ПД-сенсоров к A^\pm (1), (2) и A^+ (3) в присутствии H_3O^+ . Уравнения (1) и (2) относятся к H^+ -форме и A^+ -форме ПСП соответственно. Уравнение (3) справедливо и для H^+ -формы и для A^+ -формы ПСП.

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{4,6nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{4,6nRT}{F} \lg \left(C_{A^\pm}^{2n} \bar{C}_{A^+} + K_{A^\pm/H^+}^{2n} C_{H^+} \right), \quad (1)$$

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{2,3nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{2,3nRT}{F} \lg \left(C_{A^\pm}^n + K_{A^\pm/H^+}^n \right), \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_D = E_0 - \frac{2,3nRT}{F} \lg \bar{C}_R + \frac{2,3nRT}{F} \lg \left(C_{A^+}^n + K_{A^+/H^+}^n C_{H^+}^n \right), \quad (3)$$

где $\Delta\varphi_D$ — величина потенциала Доннана на границе ПСП/исследуемый раствор; C_{A^\pm} , C_{A^+} , C_{H^+} — концентрации A^\pm , A^+ , H_3O^+ в исследуемом растворе; \bar{C}_R — концентрации фиксированных групп в ионообменнике; n — эмпирический параметр, описывающий связь активности и концентрации ионов в ионообменнике $\bar{\alpha}_i = (\bar{C}_i)^n$ и учитывающий влияние положения равновесия ионов на межфазной границе на коэффициенты активности ионов в ионообменнике [9]; K_{A^\pm/H^+} , K_{A^+/H^+} — концентрационные константы селективности сенсора по отношению к определяемым компонентам A^\pm , A^+ в присутствии H_3O^+ .

Аналитическим сигналом ПД-сенсора является потенциал Доннана, поэтому в отличие от классических ионоселективных электродов (ИСЭ), аналитическим сигналом которых является мембранный потенциал, в выражении для константы селективности ПД-сенсора отсутствуют подвижности ионов в фазе ионообменника:

$$K_{A^{\pm}/H^+} = \frac{\gamma_{H^+} K_{A^{\pm}/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^{\pm}}}, K_{A^{\pm}/H}^{обм} = \frac{(\bar{\alpha}_{H^+})^2 \alpha_{A^{\pm}}}{\alpha_{A^{\pm}} \bar{\alpha}_{A^+}}, \quad (4)$$

$$K_{A^{\pm}/H^+} = \frac{K_{A^{\pm}/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^{\pm}}}, K_{A^{\pm}/H}^{обм} = \frac{\bar{\alpha}_{H^+} \alpha_{A^{\pm}}}{\bar{\alpha}_{A^+}}, \quad (5)$$

$$K_{A^+/H^+} = \frac{\gamma_{H^+} K_{A^+/H^+}^{обм}}{\gamma_{A^+}}, K_{A^+/H}^{обм} = \frac{\bar{\alpha}_{H^+} \alpha_{A^+}}{\alpha_{H^+} \bar{\alpha}_{A^+}}. \quad (6)$$

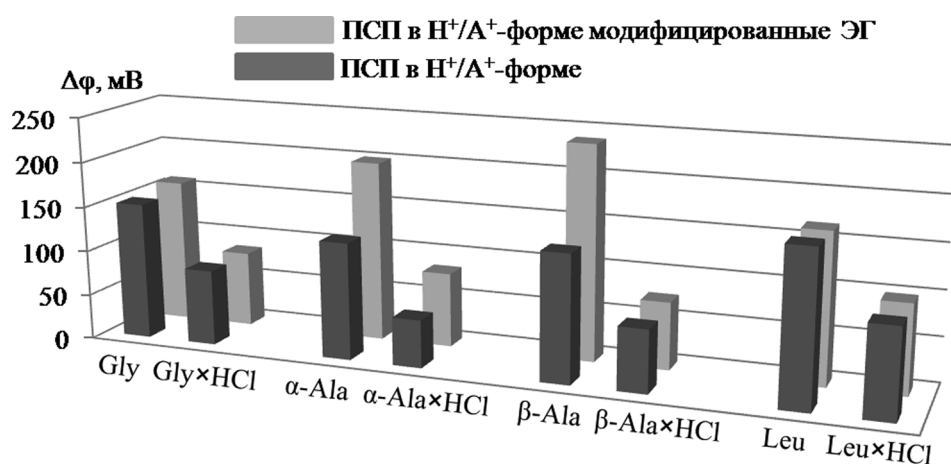
В соответствии с уравнениями (4—6), чем меньше концентрация H_3O^+ в фазе ПСП, тем меньше концентрационная константа селективности сенсора по отношению к определяемым компонентам A^{\pm} , A^+ . Поэтому использование ПСП в A^+ -форме или смешанной H^+/A^+ -форме позволяет ожидать большую селективность отклика ПД-сенсора к A^+ и A^{\pm} в присутствии H_3O^+ по сравнению с ПД-сенсором на основе ПСП в H^+ -форме.

Получено, что ПД-сенсоры на основе ПСП, предварительно модифицированных в этиленгли-

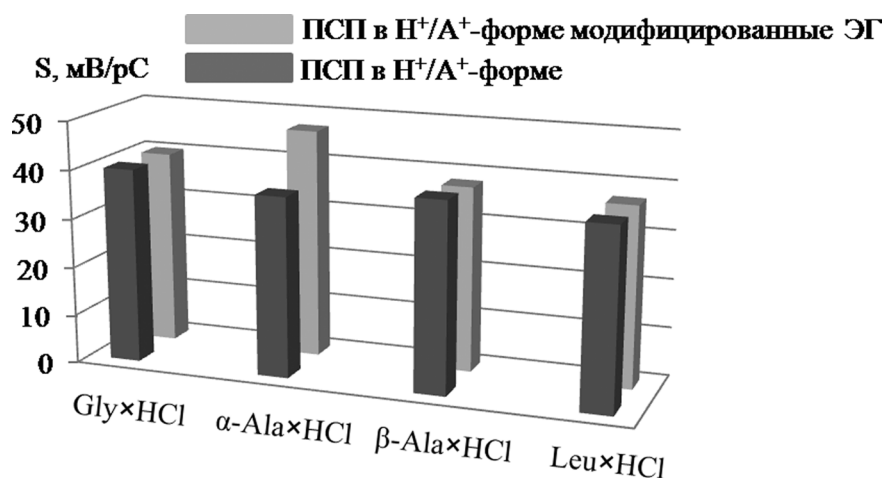
коле, характеризуются на 30—100 мВ большими величинами отклика в растворах α -Ala, α -Ala×HCl и β -Ala (рис. 2а) и в 1,3 раза большей чувствительностью отклика в растворах α -Ala×HCl (рис. 2б). Однако линейные градуировочные зависимости ПД-сенсоров в индивидуальных и солянокислых растворах глицина и лейцина различаются незначительно для образцов ПСП №1 и №5, №4 и №8 соответственно (рис. 2).

Максимальные в ряду исследуемых аминокислот величины отклика ПД-сенсора на основе немодифицированных в этиленгликоле образцов ПСП в H^+/A^+ -форме в растворах лейцина, а также отсутствие значимого влияния модификации ПСП на величину и чувствительность отклика ПД-сенсора в растворах лейцина подтверждает предположение о том, что концентрация Leu^+ в фазе ПСП изменяется незначительно при кипячении образцов ПСП № 4, № 8 в растворе аминокислоты.

Следует отметить, что гидратационная способность аминокислот возрастает в ряду α -Ala < β -Ala



а



б

Рис. 2. Средние значения откликов (а) и угловые коэффициенты линейных градуировок (б) ПД-сенсоров в индивидуальных растворах аминокислот и эквимолярных солянокислых растворах аминокислот

<< Gly [16]. При этом малый размер Gly и подвижный атомом водорода в качестве бокового радикала обуславливает величину энергии Гиббса процесса взаимодействия Gly с водой, в 2,4 раза превышающую соответствующие величины для α -Ala, β -Ala [16]. Поэтому отсутствие значимого влияния модификации ПСП на величину и чувствительность отклика ПД-сенсора в растворах глицина (рис. 2) может быть обусловлено тем, что величину потенциала Доннана определяет не концентрация противоионов и диссоциированных фиксированных групп в фазе ПСП, а энергия активации межфазного перехода ионов Gly^+ и H_3O^+ , зависящая от их степени гидратации.

Увеличение концентрации фиксированных групп и A^+ , участвующих в формировании доннановской разности потенциалов, в образцах ПСП № 6 и № 7, предварительно модифицированных в этиленгликоле, по сравнению с образцами № 2 и № 3 приводит к увеличению второго слагаемого уравнений (1)–(3) и соответственно величины отклика ПД-сенсора в растворах α -Ala, α -Ala \times HCl и β -Ala (рис. 2а). Увеличение при этом чувствительности отклика сенсора в растворах α -Ala \times HCl (рис. 2 б) обусловлено возрастанием возможностей ион-ионного и ион-дипольного взаимодействия в фазе ионообменника вследствие увеличения обводненности и доступности ионообменных групп для A^+ .

Увеличение величин откликов ПД-сенсоров за счет предварительной модификации ПСП в этиленгликоле снижается для ряда растворов α -Ala > β -Ala > α -Ala \times HCl > β -Ala \times HCl (рис. 2а). Это обусловлено тем, что при переходе ПСП в H^+/A^+ -форму изменяется потенциал определяющая реакция с участием A^+ на границе ПСП/раствор (рис. 1) и, соответственно, вид градуировочного уравнения ПД-сенсора. Сравнивая уравнения (1) и (2), можно отметить, что при переходе ПСП в H^+/A^+ -форму увеличивается селективность отклика ПД-сенсора к A^+ , за счет снижения вклада равновесия ионов H_3O^+ на межфазной границе. При этом для A^+ потенциал определяющие реакции и вид градуировочной функции (3) ПД-сенсора при переходе ПСП из H^+ -формы в H^+/A^+ -форму сохраняются. Большое увеличение величины и чувствительности отклика ПД-сенсоров в растворах α -аланина по сравнению с растворами β -аланина при модификации ПСП в этиленгликоле может быть обусловлено большим сродством β -Ala к молекулам воды.

Следует отметить, что количественная оценка чувствительности к индивидуальному компоненту

и селективности потенциометрических сенсоров в растворах сложного ионно-молекулярного состава, концентрации компонентов в которых являются взаимозависимыми, представляет собой сложную задачу. Использование эмпирических методов многомерного анализа позволяет получать градуировки ПД-сенсора, учитывающие влияние на аналитический сигнал нескольких факторов, например, отрицательного логарифма суммарной концентрации A^+ , A^{\pm} (pC) и pH:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 pC + b_2 \text{pH}, \quad (7)$$

где $\Delta\varphi_D$ — аналитический сигнал ПД-сенсора (мВ); C — аналитическая концентрация аминокислоты (М); b_0 — свободный член градуировочного уравнения (мВ); b_1 , b_2 — предлогарифмические коэффициенты (мВ/ pC), характеризующие чувствительность градуировки сенсора к изменению соответствующих факторов.

Следует отметить, что коэффициенты градуировочного уравнения ПД-сенсора (8) в растворе амфолита рассчитываются по неортогональным схемам эксперимента, поэтому не являются объективными оценками чувствительности отклика сенсора к соответствующим индивидуальным компонентам и учитывают совместное влияние A^+ , A^{\pm} и H_3O^+ на отклик ПД-сенсора. Величины коэффициентов многомерного градуировочного уравнения определяются ионно-молекулярным составом исследуемых растворов, природой определяемых компонентов, природой электроактивного материала сенсора и видом градуировочной модели.

В качестве критерия селективности ПД-сенсора к A^+ , A^{\pm} в присутствии ионов H_3O^+ в исследуемых растворах аминокислот использовали отношение b_1/b_2 . Получено, что предварительная модификация ПСП в ЭГ приводит к увеличению величины отношения b_1/b_2 в эквимоллярных растворах α -Ala \times HCl и β -Ala \times HCl в 2 и 1,5 раза для образцов ПСП №6 и №7 по сравнению с образцами № 2 и № 3 соответственно. Это находится в соответствии с выводами об увеличении селективности ПД-сенсоров к A^+ , A^{\pm} в присутствии ионов H_3O^+ в растворах α -, β -аланина для образцов ПСП, предварительно модифицированных в этиленгликоле.

Определение глицина, α -, β -аланина, лейцина в водных растворах в интервале pH 0,77—5,5 с использованием ПД-сенсоров

Для определения Gly, α -Ala, β -Ala, Leu были выбраны образцы ПСП № 1, № 6, № 7, № 4 соответственно. В качестве градуировочной модели использовали уравнения, учитывающие влияние

Таблица 1. Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров в растворах $A \times HCl$ в интервале pH от $1,52 \pm 0,18$ до $3,59 \pm 0,18$

Исследуемый раствор	Gly×HCl	α-Ala×HCl	β-Ala×HCl	Leu×HCl
№ образца ПСП	№1	№6 (ЭГ)	№7 (ЭГ)	№4
Ионная форма ПСП	H ⁺ / Gly ⁺	H ⁺ / α-Ala ⁺	H ⁺ / β-Ala ⁺	H ⁺ / Leu ⁺
$b_0 \pm \Delta b_0$ ($p=0,95; f=42$), мВ	-46±4	-63±6	-46±8	—
$b_1 \pm \Delta b_1$ ($p=0,95; f=42$), мВ/рС	7,1±1,4	12±2	7±3	-10±5
$b_2 \pm \Delta b_2$ ($p=0,95; f=42$), мВ/рН	-22,7±1,3	-19±2	-14±3	-35±5
$b_3 \pm \Delta b_3$ ($p=0,95; f=42$), мВ/(рС) ²	-5,4±0,6	-6,7±1,0	-7,1±1,3	—

на аналитический сигнал ПД-сенсора отрицательного логарифма суммарной концентрации A^+ , A^\pm (рС), рН и произведения данных факторов:

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 pC + b_2 pH + b_3 pH pC. \quad (8)$$

В табл. 1 представлены коэффициенты многомерных градуировочных уравнений (9) ПД-сенсоров в солянокислых растворах глицина, α-, β-аланина и лейцина в интервале рН от $0,77 \pm 0,08$ до $5,5 \pm 0,2$. Значения отрицательного логарифма аналитической концентрации аминокислот в исследуемых растворах варьировали в интервале от 1 до 4 с единичным шагом. Матрица значений откликов ПД-сенсоров в растворах $A \times HCl$ включала 16 средних значений, полученных при дублировании эксперимента 7—8 раз в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов. Полученные градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,01. Отличия между рассчитанными значениями отклика ПД-сенсора с помощью градуировочных уравнений и экспериментальными значениями отклика ПД-сенсора составили 4; 8; 5; 9% в растворах Gly×HCl, α-Ala×HCl, β-Ala×HCl, Leu×HCl соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены некоторые закономерности формирования потенциала Доннана на границе водных растворов, содержащих глицин, α-, β-аланин и лейцин, и ПСП в смешанных формах катионов соответствующей аминокислоты и гидроксония. Выбор ПСП в смешанной H⁺/A⁺-форме для организации ПД-сенсоров был обусловлен необходимостью увеличения селективности сенсоров к ионным формам аминокислот в присутствии H₃O⁺ по сравнению с сенсорами на основе ПСП в H⁺-форме.

Выявлено, что различия гидратационной способности и растворимости исследуемых аминокислот, а также различия потенциал определяющих реакций на межфазной границе полимер/исследуемый раствор для индивидуальных и солянокислых растворов аминокислот обуславливают различное влияние ионно-молекулярного состава ПСП на величину потенциала Доннана на межфазной границе. Сделаны выводы об увеличении селективности и чувствительности отклика ПД-сенсоров к A⁺, A[±] в присутствии ионов H₃O⁺ в растворах α-, β-аланина для образцов ПСП, предварительно модифицированных в этиленгликоле. При этом увеличение величин отклика ПД-сенсоров за счет предварительной модификации ПСП в этиленгликоле снижается для ряда растворов α-Ala > β-Ala > α-Ala×HCl > β-Ala×HCl. Градуировочные зависимости ПД-сенсоров в индивидуальных и солянокислых растворах глицина и лейцина различаются незначимо для модифицированных и немодифицированных образцов ПСП.

Для определения Gly, α-Ala, β-Ala, Leu получены градуировочные уравнения, учитывающие влияние на аналитический сигнал ПД-сенсора отрицательного логарифма концентрации ионных форм аминокислоты, рН и произведения данных факторов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 09-03-97505 p_центр_a) и программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проекты № 8080p/12604 от 30.04.2010; №9591p/14212 от 01.08.2011; № 8960p/14035 от 19.04.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 8. С. 1338—1349.
2. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. // Журн. аналит. хим. 2009. Т. 64. № 6. С. 660—665.
3. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Рыжкова Е. А. // Журн. аналит. хим. 2010. Т. 65. № 8. С. 885—891.
4. Бобрешова О. В., Азупова М. В., Паршина А. В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 9. С. 19—23.
5. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Полуместная К. А. и др. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 27—36.
6. Bobreshova O. V., Parshina A. V., Polumestnaya K. A., et al. // Petroleum Chemistry. 2011. V. 51. № 7. P. 496—505.
7. Бобрешова О. В., Паршина А. В., Азупова М. В. и др. // Патент РФ № 2376591; заявление № 2008130748/28 от 24.07.08; опубл. 20.12.09; бюл. № 35. 6 с.
8. Гурская Г. В. Структуры аминокислот. М.: Наука, 1966. 158 с.
9. Белостин А. А. // Вестник Санкт-Петербургского университета. 2008. Сер. 4. Вып. 1. С. 130—150.
10. Шараф М. А. Хемометрика. М.: Изд-во «Химия», 1989. 272 с.
11. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа, 1985. 325 с.
12. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 395 с.
13. Вольфович Ю. М. // Электрохимия. 1984. Т. 20. № 5. С. 665—672.
14. Кривандин А. В., Соловьева А. Б., Глаголев Н. Н. и др. // Серия. Критические технологии. Мембраны. 2003. № 17. С. 16—21.
15. Березина Н. П., Тимофеев С. В., Ролле А.-Л. и др. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 1009—1015.
16. Черенкова Ю. А., Котова Д. Л. // Сорбц. и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. В. 2. С. 314—319.

Паршина Анна Валерьевна — к.х.н., н.с. кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: parshina_ann@mail.ru

Бобрешова Ольга Владимировна — д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Полуместная Ксения Андреевна — аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Коробова Дарья Александровна — магистр кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Титова Татьяна Сергеевна — студент бакалавриата кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет

Parshina Anna V. — PhD (chemistry science), scientific employee of analytical chemistry chair, Voronezh State University; e-mail: parshina_ann@mail.ru

Bobreshova Olga V. — grand PhD (chemistry science), professor of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Polumesrnaya Kseniya A. — post-graduate student of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Korobova Daria A. — undergraduate student of analytical chemistry chair, Voronezh State University

Titova Tatiana S. — student of analytical chemistry chair, Voronezh State University