

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.726:66.081

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОЙ СОЛИ
И АМИНОКИСЛОТЫ ПРИ ИХ СОРБЦИИ ГЕТЕРОГЕННЫМИ
ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

© 2021 г. А. Ю. Харина^а, Т. В. Елисеева^{а,*}, В. Ф. Селеменев^а

^а Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

*e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 01.03.2021 г.

Исследованы особенности сорбции алифатической и ароматических аминокислот с различными боковыми радикалами гетерогенными ионообменными мембранами из индивидуальных растворов и растворов, содержащих также минеральную соль. Выявлено, что емкость катионообменной мембраны по аминокислоте при сорбции из смешанного раствора меньше, чем из индивидуального раствора. При большем радиусе гидратированного катиона соли, которая содержится в смешанном растворе, наблюдается более высокая емкость мембраны по аминокислоте. Установлены изменения гидратации мембран, сорбирующих аминокислоты. Большее содержание прочно связанной воды в фазе мембраны в аминокислотной форме обнаружено при сорбции наиболее гидратированной в растворе аминокислоты. При увеличении степени гидрофобности бокового радикала сорбируемой аминокислоты установлено снижение влагосодержания мембраны и гидрофильности ее поверхности в соответствующей форме.

Ключевые слова: аминокислота, ионообменная мембрана, сорбция, влагосодержание, гидрофобность, взаимное влияние

DOI: 10.31857/S0044453721100125

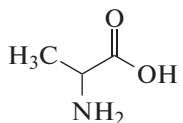
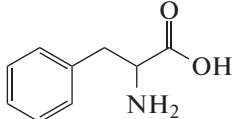
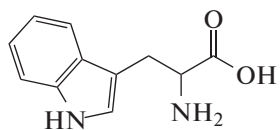
Аминокислоты – вещества особой важности для человека, применяемые как пищевые добавки, приправы и ароматизаторы, как подкормка животным для усиления роста, как лекарственные препараты для медицинских целей. Вследствие большой ценности таких продуктов потребность в аминокислотах продолжает расти. В настоящее время большая их часть производится ферментацией с микроорганизмами, выделение же аминокислот из ферментационных бульонов часто осложнено и проводится недостаточно эффективно, а иногда и экологически не обосновано.

Перспективные технологии для очистки аминокислот – электродиализ и диализ с ионообменными мембранами. Применению данных методов посвящен ряд работ, в частности [1–10], большинство из них – прикладные исследования, в то время как необходимы модели транспорта аминокислот через ионообменные мембраны для оптимизации процессов выделения и разделения. При этом в литературе нет достаточных количественных данных для создания и верификации таких моделей, практически нет работ по сорбционному равновесию в растворах аминокислот с ионообменными мембранами, особенно в много-

компонентных системах. Вероятно, это обусловлено сложным поведением при сорбции и массопереносе ионизированных форм органических амфолитов в растворе и мембране, а также ограниченным применением мембранной технологии в промышленных процессах разделения аминокислот. С другой стороны, ионообменные смолы более широко используются для извлечения аминокислот, и систематические исследования проводились рядом зарубежных и российских ученых [11–19]. Однако и в этой области сведения о влиянии различных минеральных ионов на сорбционные процессы с участием аминокислот малочисленны и противоречивы. В литературе не представлены данные о влиянии аминокислот, отличающихся строением бокового радикала, на емкость мембран по минеральным компонентам.

Цель данной работы – установление закономерностей сорбции нейтральных аминокислот с различными боковыми радикалами и минеральных ионов гетерогенными ионообменными мембранами из индивидуальных растворов и из растворов смесей неорганических солей с аминокислотами. В задачи работы входила оценка изменений влагосодержания, структуры, гидратации и гидро-

Таблица 1. Физико-химические свойства аминокислот [20, 21]; l и V – длина и объем бокового радикала

Аминокислота	Структурная формула	pI	pK_1	pK_2	l , нм	V , нм ³
Ala		6.01	2.34	9.69	0.28	0.0051
Phe		5.91	2.58	9.24	0.69	0.1366
Trp		5.88	2.38	9.39	0.89	0.1755

фильности поверхности гетерогенных мембран МК-40, МА-41 и МА-40 при сорбции аминокислот из индивидуальных растворов аминокислоты и растворов аминокислота–минеральная соль. Решение таких задач представляется актуальным и практически значимым, так как изучение сорбции аминокислот мембранами в зависимости от состава исходного раствора необходимо при разработке методов выделения и деминерализации данных веществ электродиализом и диализом, а также дает возможность уточнить представления о поведении и свойствах ионообменных мембран в растворах, содержащих аминокислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали α -аминокислоты с различными боковыми радикалами, такими как метильный в аланине (Ala), фенилметильный в фенилаланине (Phe) и индолилметильный в триптофане (Trp). Основные физико-химические свойства исследуемых аминокислот представлены в табл. 1.

Для количественного определения фенилаланина и триптофана применяли метод УФ-спектроскопии [22]. Концентрацию α -аланина устанавливали фотометрически [23]. Определение ионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) осуществляли методом эмиссионной фотометрии пламени [24]. Применяемая в работе методика фотометрического определения ионов аммония в пробе основана на их способности образовывать окрашенные в красно-коричневый цвет комплексы с реактивом Несслера [25].

В исследовании использовали гетерогенные сильнокислотные сульфокатионообменные мембраны марки МК-40 и сильноосновные анионообменные мембраны МА-41 с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Для сравнения свойств мембран различной основности также рассмотрены гетерогенные

анионообменные мембраны МА-40, функциональными группами которых были вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые основания (20%). Мембраны производства ОАО “Щекино-Азот”.

Определение равновесной емкости мембран выполняли статическим методом. Концентрация исследуемых аминокислот и минеральных солей в растворах, из которых производилась сорбция, составляла 0.02 и 0.01 М соответственно. Значения показателя кислотности среды исходных растворов были близки к изоэлектрической точке аминокислоты.

Расчет емкости ионообменной мембраны (Q) проводили по формуле:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_{\text{равн}})}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора, ммоль дм⁻³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация, ммоль дм⁻³; m – масса сухой мембраны, г; V – объем раствора, дм³.

Влагосодержание ионообменных мембран (W , %) определяли высушиванием при температуре 50°C до постоянной массы и рассчитывали как отношение разности масс мембраны до и после высушивания к массе влажной мембраны.

Статические контактные углы смачивания поверхности ионообменных мембран после работы с растворами, содержащими аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала, а также минеральную соль (хлорид натрия), измеряли по методике [26].

Методом ИК-спектроскопии исследовали структурные изменения катионообменных мембран при сорбции аминокислот в сравнении с H^+ -формой. Предварительно образцы мембран высушивали при 50°C, измельчали и прессовали с КВr в таблетки в соотношении 1 к 100. Спектры

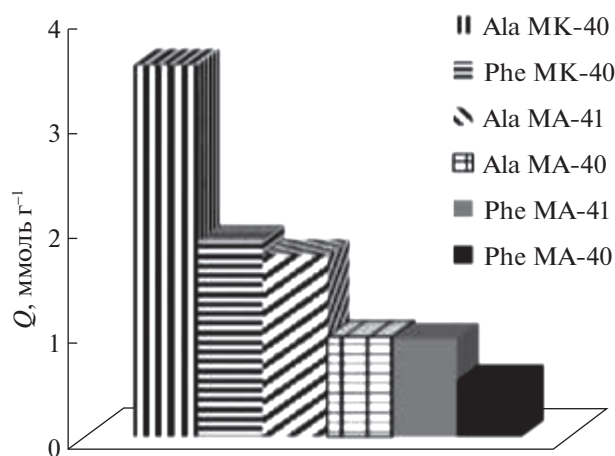


Рис. 1. Равновесная емкость ионообменных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 по аминокислоте при сорбции из индивидуальных растворов аланина и фенилаланина.

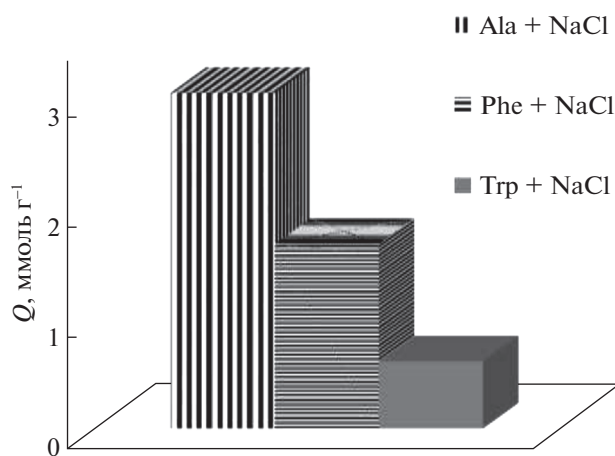


Рис. 2. Равновесная емкость мембраны МК-40 по аминокислоте при сорбции из раствора аминокислота–NaCl.

записывали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70, Bruker Optik GmbH (Германия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью установления влияния природы бокового радикала сорбата на его поглощение катионообменной и анионообменными мембранами проведен сравнительный анализ сорбционных характеристик для алифатической (аланин) и ароматической (фенилаланин) аминокислот. На диаграмме рис. 1 представлены равновесные емкости исследуемых мембран в исходных H^+ - и OH^- -формах по нейтральным аминокислотам при сорбции из индивидуальных растворов с концентрацией 0.02 М. Установлено, что гетерогенная катионообменная мембрана МК-40 имеет значительно более высокую емкость как по аланину, так и по фенилаланину по сравнению с анионообменными мембранами, что коррелирует с данными [27–29]. Тот факт, что емкости анионообменных мембран по аминокислотам, особенно МА-40 с группами разной основности, являются аномально низкими, не находят удовлетворительного объяснения в литературе. В фазе анионообменных мембран в OH^- -форме также происходит перезарядка биполярных ионов аминокислот в анионы, как и в фазе катионообменных мембран в H^+ -форме осуществляется перезарядка биполярных ионов в катионы.

Высокая доля ионообменника и малое средневзвешенное значение протяженности непроводящих участков на поверхности мембраны МК-40 [30] могут обуславливать увеличение количества сорбируемой аминокислоты в сравнении с анионообменными мембранами.

Функциональные группы в мембранах МА-41 и МК-40 привиты к полимерной стирол-дивинилбензольной матрице, с которой возможны π – π -взаимодействия в случае сорбции ароматических аминокислот, что приводит в данном случае к увеличению количества сорбируемой аминокислоты по необменному механизму в сравнении с мембраной поликонденсационного типа – МА-40. Кроме того, шероховатость и особенности строения поверхности мембраны могут быть причинами минимальной емкости среди рассматриваемых мембран для мембраны МА-40 и максимальной для мембраны МК-40. Наблюдается корреляция роста шероховатости поверхности мембраны и уменьшения емкости мембраны по аминокислоте. Согласно данным [31, 32], шероховатость поверхности увеличивается в ряду:



При этом доля ионообменника на поверхности рассматриваемых мембран изменяется в обратном порядке [30].

Часть функциональных групп мембраны МА-40 в большей степени экранирована инертным наполнителем и недоступна для сорбции достаточно крупных по размеру аминокислот. Наибольшее значение емкости по аминокислотам мембраны МК-40 может быть связано с максимальной неэкранированной от используемого сорбата полиэтиленом долей функциональных групп.

Необходимо отметить, что полная емкость рассматриваемых ионообменных мембран больше по аланину, чем по фенилаланину, что обусловлено влиянием размера фактора. Объем бокового радикала аминокислот, поглощаемых ионообменной мембраной, – также один из значимых параметров, определяющих величину емкости мембраны по аминокислоте при сорбции

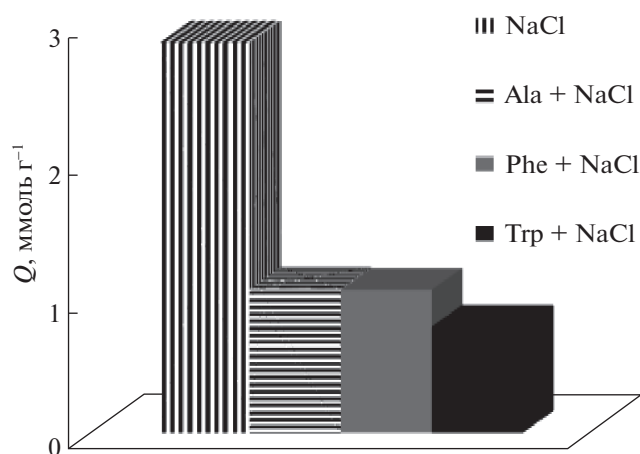


Рис. 3. Равновесная емкость мембраны МК-40 по катиону натрия при сорбции из раствора NaCl и из раствора аминокислота – NaCl.

из смешанного раствора, содержащего минеральную соль (рис. 2).

Наибольший объем бокового радикала триптофана обуславливает наименьшую емкость мембраны по этой гетероциклической аминокислоте.

Ввиду минимального объема бокового радикала аланина среди рассматриваемых аминокислот емкость по данной аминокислоте оказывается максимальной в рассматриваемом ряду.

Данные по емкости мембраны МК-40 в форме триптофана были получены также в работах [33, 34], их сравнительный анализ приведен в [35]. Определенные в настоящей работе величины емкости согласуются с данными [35], сорбируемость аминокислоты снижается с увеличением объема бокового радикала.

Сравнительный анализ значений равновесной емкости мембраны МК-40 по катиону минеральной соли при сорбции ионов натрия из индивидуального раствора соли и раствора, содержащего

аминокислоту (рис. 3), показал уменьшение количества поглощаемых мембраной катионов натрия в присутствии органического амфолита. При этом с увеличением размера бокового радикала аминокислоты установлено уменьшение емкости мембраны по ионам Na^+ .

Данные по определению количества сорбированной мембраной МК-40 аминокислоты из смешанного раствора фенилаланина и одной из минеральных солей (NaCl , KCl , LiCl или NH_4Cl) представлены на рис. 4.

Полная емкость мембраны МК-40 по аминокислоте максимальна при ее сорбции из раствора, содержащего катионы Li^+ , радиус которых в гидратированном состоянии максимален среди рассмотренных катионов соли [36]. Наименьшее значение полной емкости мембраны по аминокислоте наблюдается в присутствии NH_4Cl . Емкость мембраны по фенилаланину при совместном поглощении с ионами натрия больше, чем с ионами калия. При большем радиусе гидратированного катиона соли, которая содержится в смешанном растворе, наблюдается большая емкость мембраны по аминокислоте.

Емкость мембраны МК-40 по фенилаланину при сорбции из смешанного раствора, содержащего минеральную соль, меньше, чем при сорбции из индивидуального раствора. Это вызвано тем, что катионы минеральной соли занимают часть емкости катионообменной мембраны.

Адсорбция на поверхности, а также поглощение объемом мембранной фазы органических компонентов рабочих растворов – одно из нежелательных явлений при обессоливании растворов аминокислот электромембранными методами. Оно может быть вызвано гидрофобными, электростатическими или химическими взаимодействиями аминокислоты с мембраной. При этом

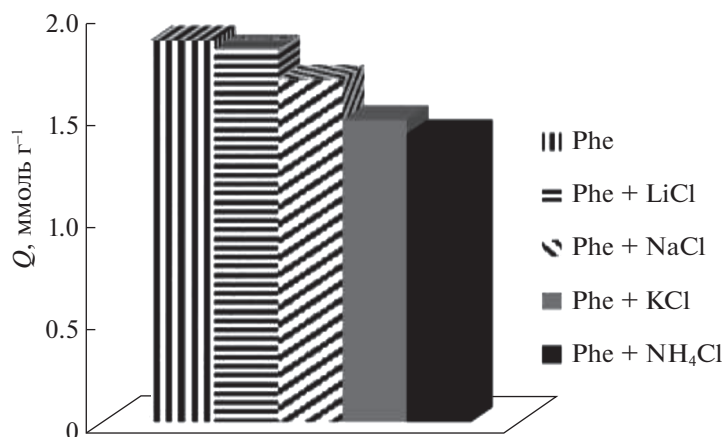


Рис. 4. Полная емкость мембраны МК-40 по Phe при сорбции аминокислоты и катионов минеральной соли из смешанного раствора.

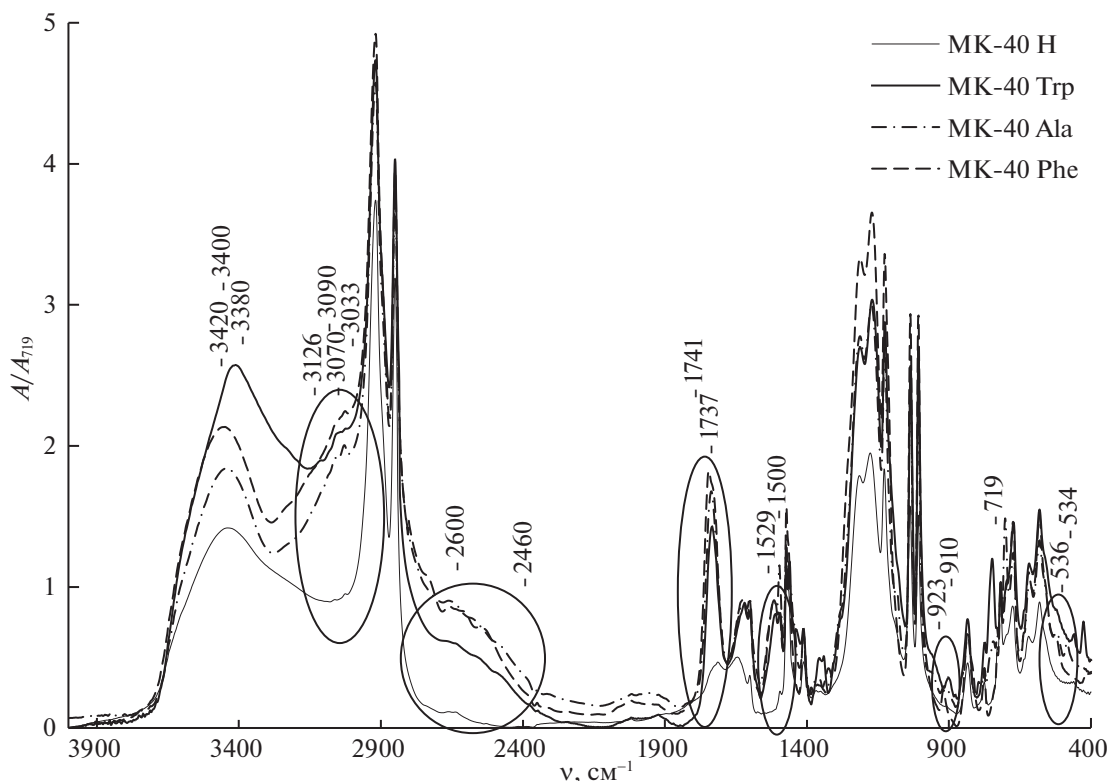


Рис. 5. ИК-спектры мембраны МК-40 в различных формах (H⁺, Trp, Phe, Ala).

происходит изменение влагосодержания и гидрофильности поверхности мембран.

После сорбции мембраной аминокислоты для нее характерна меньшая величина влагосодержания в сравнении с мембраной, противоионами которой служат ионы минеральной соли. Кроме того, при увеличении степени гидрофобности аминокислоты, определяемой по изменению энергии Гельмгольца (кал моль⁻¹) перехода из водной фазы в органическую согласно ряду: Trp (3400) > Phe (2500) > Ala (500) [37], выявляется снижение влагосодержания (W, %) мембраны МК-40 в соответствующей аминокислотной форме. Полученные нами значения W изменяются в ряду:

$$\text{Ala (39.1)} > \text{Phe (27.9)} > \text{Trp (14.8)}.$$

Влагосодержание мембран в смешанной форме больше, чем в аминокислотной форме, что свидетельствует об увеличении содержания воды в ионообменном материале за счет сорбированных гидратированных ионов минеральной соли. Значения влагосодержания (W, %) мембран МК-40 в рассматриваемых формах изменяются в ряду:

$$\text{Ala + NaCl (40.4)} > \text{Phe + NaCl (33.5)} > \text{Trp + NaCl (31.4)}.$$

Различия в гидратации катионов минеральной соли отражаются на влагосодержании мембраны МК-40 после сорбции из смешанных растворов

Phe и хлоридов щелочных металлов, а также хлорида аммония. При большей величине энергии гидратации катиона соли наблюдается большее влагосодержание (W, %) мембраны:

$$\begin{aligned} \text{Phe + LiCl (34.2)} &> \text{Phe + NaCl (33.5)} > \\ &> \text{Phe + NH}_4\text{Cl (33.3)} > \\ &> \text{Phe + KCl (32.1)} > \text{Phe (27.9)}. \end{aligned}$$

Выявлено уменьшение степени гидрофильности поверхности катионообменной и анионообменной мембран при сорбции аминокислоты и минеральной соли из смешанного раствора по сравнению с мембраной, противоионами которой являются ионы минеральной соли. Для этого были измерены статические контактные углы смачивания поверхности мембран МА-41 и МК-40 после работы с растворами, содержащими хлорид натрия, а также аминокислоты, отличающиеся строением бокового радикала (табл. 2).

Таблица 2. Контактный угол смачивания (Θ) для мембран МА-41 и МК-40 в различных формах

Мем-брана	Θ ± 3°			
	Trp + NaCl	Phe + NaCl	Ala + NaCl	NaCl
МА-41	89	88	86	74
МК-40	91	85	76	71

При поглощении аминокислоты мембраной уменьшается ее влагосодержание, увеличивается гидрофобность поверхности в сравнении с ионообменным материалом, сорбиравшим ионы минеральной соли. Влагосодержание мембраны в смешанной форме существенно зависит от гидратации ионов минеральной соли.

Структурные изменения мембран, происходящие при сорбции аминокислот, исследованы с использованием метода ИК-спектроскопии. Полученные ИК-спектры ионообменных материалов расшифровывались для идентификации структуры по колебаниям функциональных групп, детектируемым по полосам поглощения излучения при определенных частотах, с использованием данных [38]. При этом по оси ординат на представленных ИК-спектрах (рис. 5) отложены значения отношения интенсивности полос поглощения, соответствующих колебаниям различных функциональных групп, к интенсивности максимума поглощения дизамещенного бензольного кольца (719 см^{-1}).

В ИК-спектре поглощения излучения катионообменной мембраной МК-40 в аминокислотных формах в сравнении с H^+ -формой появляются дополнительные максимумы, свидетельствующие о наличии в фазе мембраны сорбированной аминокислоты. В ИК-спектре для мембраны МК-40 в аминокислотной форме в сравнении с H^+ -формой обнаруживается полоса в области $1741\text{--}1737\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в группах COOH аминокислот, поглощенных мембраной. Колебания аминокислотных групп сорбированных катионов аминокислот проявляются в области $3070\text{--}3033\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания), $1529\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (симметричные деформационные колебания), $923\text{--}910\text{ см}^{-1}$ (маятниковые колебания NH_3^+), $536\text{--}534\text{ см}^{-1}$ (крутильные NH_3^+).

С использованием метода ИК-спектроскопии также осуществлена оценка количества прочно связанной воды в фазе ионообменной мембраны, сохраняющейся после высушивания образцов при 50°C , в различных ионных формах. Сорбция фенилаланина, аланина и триптофана мембраной МК-40 сопровождается появлением в спектре дополнительных полос в области $3700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром в H^+ -форме. Это вызвано тем, что функциональные группы аминокислоты при гидратации образуют ассоциаты с водой различной степени прочности, а именно, ассоциаты аминокислотных групп с водой (колебания в области $3380\text{--}3400\text{ см}^{-1}$), а также колебания COO^- -групп, ассоциированных с молекулами воды, в области $3126\text{--}3090\text{ см}^{-1}$ и при $2600\text{--}2460\text{ см}^{-1}$.

По содержанию ассоциатов вода–вода (полосы поглощения в области $3420\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) исследованные формы мембраны МК-40 располагаются в ряд: $\text{H} < \text{Ala} < \text{Phe} < \text{Trp}$.

Необходимо отметить, что исследуемые мембраны в аминокислотных формах содержат больше прочно связанной воды, количество которой увеличивается при сорбции более гидратированной аминокислоты. Это связано с наличием воды, ассоциированной с функциональными группами аминокислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности сорбции алифатической и ароматических аминокислот гетерогенными ионообменными мембранами МА-41, МА-40 и МК-40 из индивидуальных и смешанных водных растворов с минеральными солями, которые обусловлены структурными особенностями, состоянием поверхности мембраны, а также объемом и гидрофобностью бокового радикала аминокислоты, гидратацией ионов минеральной соли. Установлено взаимное влияние компонентов смешанного раствора в ходе их поглощения мембраной, приводящее к снижению парциальных емкостей. При этом аминокислоты в изученном диапазоне концентраций значительно уменьшают емкость мембраны по минеральному иону. Выявлены изменения физико-химических характеристик ионообменных мембран при сорбции компонентов из водного раствора аминокислота – минеральная соль могут быть использованы для описания механизма массопереноса в изучаемой системе и регулирования процесса деминерализации этих важных органических амфолитов мембранными методами.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0044.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Ельникова Л.Ф. и др. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 1. С. 140.
2. Шапошник В.А., Селеменов В.Ф., Полянская-Хельдт Н.Н. // Там же. 1990. № 1. С. 206.
3. Resbert S., Pourselly G., Sandeaux R. et al. // Desalination. 1998. V. 120. № 3. P. 235.
4. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Шапошник В.А. и др. Способ разделения фенилаланина и хлорида натрия стационарным диализом: Патент РФ. № 2457894 // 2012. Бюл. № 22.
5. Kozmay A., Goleva E., Vasil'eva V.I. et al. // Membranes. 2019. V. 9. P. 171. <https://doi.org/10.3390/membranes9120171>

6. Агаджанян А.Е., Сарибекян Ж.Н., Оганесян Г.Ж. и др. // Хим. журн. Армении. 2019. Т. 71. № 1–2. С. 233.
7. Ueno K., Doi T., Nanzai B. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 537. P. 344. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.04.013>
8. Shi L., Xie S., Hu Z. et al. // Ibid. 2019. V. 573. P. 560. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.037>
9. Sun L., Chen Q., Lu H. et al. // Food Research Int. 2020. V. 137. P. 109343. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109343>
10. Separation of Functional Molecules in Food by Membrane Technology / Ed. by Ch. M. Galanakis. Acad. Press: Elsevier, 2019. P. 349–381.
11. Lee K., Hong J. // Reactive & Functional Polymers. 1995. V. 28. P. 75.
12. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2000. № 3. С. 95.
13. Spanik I., Horvathova G., Janacova A. et al. // J. Chromatography A. 2007. V. 1150. № 1–2. P. 145.
14. Азупова М.В., Бобрешова О.В., Бобринская Г.А. и др. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2008. Т. 8. № 6. С. 931.
15. Oshima T., Saisho R., Ohe K. et al. // Reactive & Functional Polymers. 2009. V. 69. P. 105. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.11.007>
16. Moreira M.J., Ferreira L.M.G.A. // Chem. Engineering Sci. 2005. V. 60. P. 5022. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.039>
17. Silva C.S., Cuel M.F., Barreto V.O. // New Biotechnology. 2012. V. 29. № 3. P. 428. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2011.05.012>
18. Moreira M.J., Ferreira L.M.G.A. // Biochemical Engineering J. 2012. V. 67. P. 241. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.06.010>
19. Xiong N., Yu R., Chen T. et al. // J. Chromatography B. 2019. V. 1110–1111. P. 108. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2019.02.016>
20. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты, пептиды, белки. М.: Мир, 1985. 82 с.
21. Филлипович Ю.Б. Основы биохимии. М.: Агар, 1999. 512 с.
22. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 2004. 54 с.
23. Рошаль Е.Р., Демина Н.Г., Шолин А.Ф. и др. // Хим.-фармац. журн. 1988. Т. 2. № 6. С. 30.
24. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2003. 463 с.
25. ГОСТ 4192–82: Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ. М.: Изд-во Стандартиформ, 1982. 7 с.
26. Starov V.M., Zhdanov S.A., Kosvintsev S.R. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 104. P. 123.
27. Буховец А.Е. Массоперенос тирозина и фенилаланина в электромембранных системах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2011. 151 с.
28. Овчаренко Е.О. Диффузия нейтральных аминокислот в катионообменной мембране: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2001. 154 с.
29. Голева Е.А. Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2017. 172 с.
30. Акберова Э.М. Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран: Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежск. ун-т, 2015. 208 с.
31. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А. и др. // Сорбц. и хроматограф. проц. 2008. Т. 8. Вып. 2. С. 260.
32. Шишкина С.В., Желонкина Е.А., Ананченко Б.А. // Adv. Sci. 2017. № 2. 9 с.
33. Прохоренко В.Н., Котов В.В., Стручалина Т.И. и др. // Изв. АН. Кирг. ССР. хим.-технол. и биол. науки. 1990. № 3. С. 35.
34. Жиленкова О.Н., Шамина О.А., Овчаренко Е.О. и др. // Химия. Теория и технология. 1999. Вып. 2. С. 97.
35. Крисилова Е.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. и др. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 10. С. 1948.
36. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
37. Nozaki Y., Tanford C. // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.
38. Углянская В.А., Чикин Г.А., Селеменев В.Ф. и др. Инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1989. 208 с.