



УДК 543.554: 543.062: 615.211

## Совместное количественное определение катионов и анионов, основанное на равновесии их сорбции из щелочных растворов, допированными перфторированными мембранами

Янкина К.Ю., Бобрешова О.В., Паршина А.В., Денисова Т.С.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 10.07.2013 г.

### Аннотация

Для оптимизации выделения цистеина из полиионных растворов необходимо совместное количественное определение различных ионных форм аминокислоты, а также продуктов ее разложения. Исследовано влияние концентрации оксида циркония (IV) в модифицированном конце перфторированных сульфокатионообменных мембран на распределение чувствительности ПД-сенсоров к катионам и анионам в щелочных растворах. Предположено, что чувствительность ПД-сенсоров к неорганическим ионам и объемным органическим ионам зависит от соотношения размера гидрофильного канала внутри поры, содержащей наночастицу допанта, и размера ионов. Выбраны мембраны с оптимальными характеристиками для совместного определения ионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$  в щелочных растворах. Относительная погрешность и воспроизводимость определения концентрации компонентов в полиионных растворах не превышала 12% и 0,075 соответственно.

**Ключевые слова:** потенциометрические мультисенсорные системы, потенциал Доннана, ПД-сенсор, полиионные растворы, перфторированные сульфокатионообменные мембраны, оксид циркония (IV)

The simultaneous quantitative determination of amino acid ionic forms and products of decomposition of cysteine is necessary for optimization of allocation of cysteine from multiionic solutions. Results of the study of cross-sensitivity of PD-sensor based on membranes perfluorinated sulfocation-exchange membranes containing of oxide zirconia (IV) are presented. It is assumed that sensitivity of PD-sensors to inorganic ions and large organic ions depends on the hydrophilic channel size in membrane pores containing dopant. Membranes with optimum characteristics for simultaneous quantitative determination of  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCOO^-$  and  $HS^-$  ions in alkaline solutions are chosen. The relative error and reproducibility of determination of components concentration in multiionic solutions did not exceed 12% and 0,075 respectively.

**Keywords:** potentiometric multisensory systems, Donnan potential, PD-sensor, multiionic solutions, perfluorinated sulfocation-exchange membranes, oxide zirconia (IV)

### Введение

Аминокислота цистеин является органическим амфолитом, концентрация ионных форм которой в водных растворах зависит как от концентрации кислоты, так и от pH раствора. Кроме того, в щелочных растворах возможно разложение цистеина

на сероводород, аммиак и пировиноградную кислоту [1]. Для оптимизации выделения цистеина из полиионных растворов необходимо совместное количественное определение различных ионных форм аминокислоты, а также продуктов ее разложения.

В предыдущих работах нами выявлена чувствительность потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД-сенсоров [2]), к органическим анионам в полиионных водных растворах аминокислот [3]. В качестве электродноактивного материала для ПД-сенсоров использовали экструзионные мембраны МФ-4СК, с градиентным распределением допанта  $ZrO_2$  по длине образца, полученные методом *in situ* (одна сторона мембран объемно-модифицирована  $ZrO_2$ , другая представляла собой исходный, немодифицированный полимер) [4].

Модификация открывает широкие возможности получения ионообменных мембран с разнообразными свойствами. Особенности строения перфторированных сульфокатионообменных мембран типа МФ-4СК и Nafion делают их идеальным нанореактивом для введения различных модифицирующих добавок [5-7]. Широкое практическое применение мембран данного типа обусловлено их высокой проводимостью и селективностью переноса. Для оптимизации свойств таких мембран применяется подход, направленный на объемную модификацию матрицы мембраны путем внедрения в нее различных допантов, в частности, гидратированных оксидов, кислот и кислых солей [5-7]. Допирование неорганическими наночастицами мембран приводит к специфическому взаимодействию на поверхности раздела органической и неорганической фаз, а также изменению природы стенок пор и каналов мембраны, по которым происходит перенос. Модификация неорганическими допантами увеличивает стенки пор и каналов мембран с 3-5 нм до 5-6 нм, что приводит к улучшению механических свойств и ионной проводимости мембран [8]. Кроме того, модификация мембран приводит к существенному изменению их влагеёмкости, диффузионной проницаемости и селективности [8]. Недавно нами выявлена возможность увеличения чувствительности ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран МФ-4СК к органическим катионам в водных растворах, размер которых соизмерим с размерами пор и каналов перфторированных сульфокатионообменных мембран [9].

Данная работа посвящена исследованию влияния концентрации оксида циркония (IV) в модифицированном конце перфторированных сульфокатионообменных мембран на распределение чувствительности ПД-сенсоров к катионам и анионам в щелочных растворах цистеина с целью их совместного количественного определения.

## Эксперимент

Объекты исследования. В качестве объектов исследования выбраны щелочные растворы цистеина (*б*-амино-*в*-тиопропионовая кислота; 2-амино-3-сульфанилпропановая кислота). Концентрации компонентов в водных растворах варьировались от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,0 \cdot 10^{-2}$  М. Значения pH растворов Cys+KOH в области исследуемых концентраций составляли  $(5.27-6.18) \pm 0.2$ . Поскольку в щелочных растворах цистеин практически полностью разлагается на сероводород, аммиак и пировиноградную кислоту [1], то ионный состав исследуемых растворов в данном диапазоне pH представлен ионами  $CH_3COCO^-$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$ . В работе

использовали реактивы марки ч.д.а. Растворы готовили на дистиллированной воде с сопротивлением 0,35 МОм·см.

В качестве электродноактивного материала ПД-сенсоров использовали исходные и градиентно модифицированные  $ZrO_2$  по длине мембраны Nafion. Исследовали образцы с различной концентрацией допанта в модифицированном конце: 2.0, 2.4, 2.7 и 2.8 масс.%. Методика получения гибридных мембран МФ-4СК и Nafion, содержащих наночастицы  $ZrO_2$  описана в [7]. Образцы мембран были предоставлены зав. лаб. мембранных процессов Института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, д.х.н. член.-корр. РАН Ярославцевым А.Б. и к.х.н. Сафроновой Е.Ю.

Оборудование и методика эксперимента. Все потенциометрические измерения в щелочных растворах цистеина выполняли при термостатировании ( $+25 \pm 0,05$  °С). В работе использовали стеклянные электроды ЭЛС-43-07 для контроля pH исследуемых растворов и хлоридсеребряные электроды ЭВС-1М3.1 в качестве электродов сравнения.

Для одновременного измерения откликов сенсоров с высоким выходным сопротивлением использовали многоканальный потенциометр [10]. Для автоматизации хронопотенциометрических измерений, градуировки мультисенсорной системы и определения концентраций компонентов в полиионных растворах использовали специализированные компьютерные программы [10].

Электрохимическая ячейка для совместного определения ионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCO^-$  и  $HS^-$  в щелочных растворах включала ПД-сенсор (I) на основе мембраны Nafion в К-форме с концентрацией  $ZrO_2$  2.0 масс.%, ПД-сенсор (II) на основе мембраны Nafion в К-форме с концентрацией  $ZrO_2$  2.4 масс.%, стеклянный электрод для измерения pH (III), хлоридсеребряный электрод сравнения (IV) и многоканальный высокоомный потенциометр (V). Схема электрохимической ячейки представлена на рис.1.

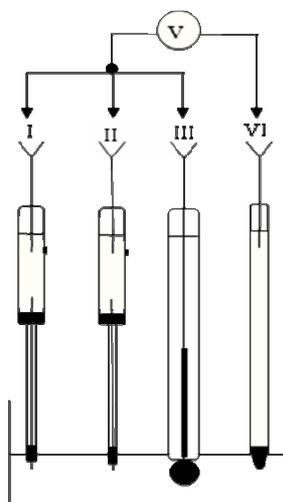


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для совместного определения ионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3COCO^-$  и  $HS^-$  в щелочных растворах:

- I – ПД-сенсор на основе мембраны Nafion в К-форме с концентрацией  $ZrO_2$  2.0 масс.%; II – ПД-сенсор на основе мембраны Nafion в К-форме с концентрацией  $ZrO_2$  2.4 масс.%; III – стеклянный электрод для измерения pH;  
IV – хлоридсеребряный электрод сравнения; V – многоканальный высокоомный потенциометр

Конструкция ПД-сенсора состоит из двух корпусов. В верхнем корпусе (объем  $5\text{ см}^3$ ) закреплен  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электрод, помещенный в раствор сравнения. В нижнем корпусе (объем  $0,5\text{ см}^3$ ) установлена мембрана, таким образом, что один ее конец закрепляется в верхнем корпусе, а другой опускается в исследуемый раствор. В качестве растворов сравнения ПД-сенсоров использовали  $1\text{ М}$  раствор  $\text{KCl}$ .

### Обсуждение результатов

В работе исследовали стабильность во времени откликов ПД-сенсоров на основе мембран  $\text{Nafion}$  в  $\text{K}$ -форме с различным содержанием допанта  $\text{ZrO}_2$  по длине образца в растворах, содержащих ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{OH}^-$  (рис. 2). Получено, что квазиравновесие в исследуемой системе устанавливается в течение не более 15 мин. Дрейф откликов ПД-сенсоров после установления квазиравновесия не превышал  $2\text{ мВ/час}$ .

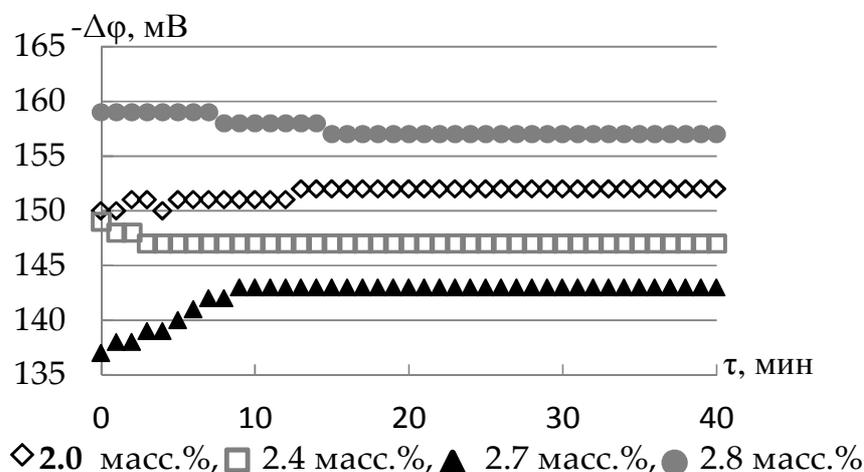


Рис. 2. Время установления квазиравновесия и дрейф отклика ПД-сенсоров на основе модифицированных  $\text{ZrO}_2$  мембран  $\text{Nafion}$  в  $\text{K}$ -форме в растворе  $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ Сys} + 1,0 \cdot 10^{-3}\text{ КОН}$

Для градуировки ПД-сенсоров в растворах, содержащих ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  и  $\text{OH}^-$ , были выбраны уравнения, учитывающие влияние на аналитический сигнал трех факторов: отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{C}_+$ ,  $\text{M}$ ),  $\text{pH}$  раствора и отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  ( $\text{C}_-$ ,  $\text{M}$ ):

$$\Delta\varphi_D = b_0 + b_1 \cdot \text{pC}_+ + b_2 \cdot \text{pH} + b_3 \cdot \text{pC}_- \quad (1)$$

где  $\Delta\varphi_D$  — аналитический сигнал ПД-сенсора ( $\text{мВ}$ );  $\text{C}$  — аналитическая концентрация ионов ( $\text{M}$ );  $b_1$ ,  $b_3$  — коэффициенты чувствительности ( $\text{мВ/рC}$ ), являющиеся оценками чувствительности определения ионов с помощью данного градуировочного уравнения.

Значения  $\text{pH}$  в щелочных растворах цистеина зависят от концентрации органического электролита, поэтому варьировать независимо и с постоянным шагом факторы  $\text{pC}$  и  $\text{pH}$  в таких системах невозможно. Для нахождения матрицы оценок коэффициентов в многомерных градуировочных уравнениях было получено решение выражения в матричном виде:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} \quad (2)$$

В матрице  $X$  исходными данными являлись заданные значения отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации катионов  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , контролируемые значения pH раствора, а также значения отрицательного десятичного логарифма суммарной концентрации анионов  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$ . Матрица значений откликов ПД-сенсоров ( $Y$ ) в щелочных растворах включала средние значения, полученные при дублировании эксперимента 8 раз в одних и тех же условиях, при одних и тех же значениях факторов.

$$Y = \begin{bmatrix} \Delta\varphi_1 \\ \Delta\varphi_2 \\ \dots \\ \Delta\varphi_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1; pC_{1(+)}; pH_1; pC_{1(-)} \\ 1; pC_{2(+)}; pH_2; pC_{2(-)} \\ \dots \\ 1; pC_{n(+)}; pH_n; pC_{n(-)} \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} \quad (3)$$

На рис. 3 представлены рассчитанные по формуле (2) коэффициенты многомерных градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных мембран Nafion в К-форме с концентрациями допанта: 2.0, 2.4, 2.7 и 2.8 масс. %.

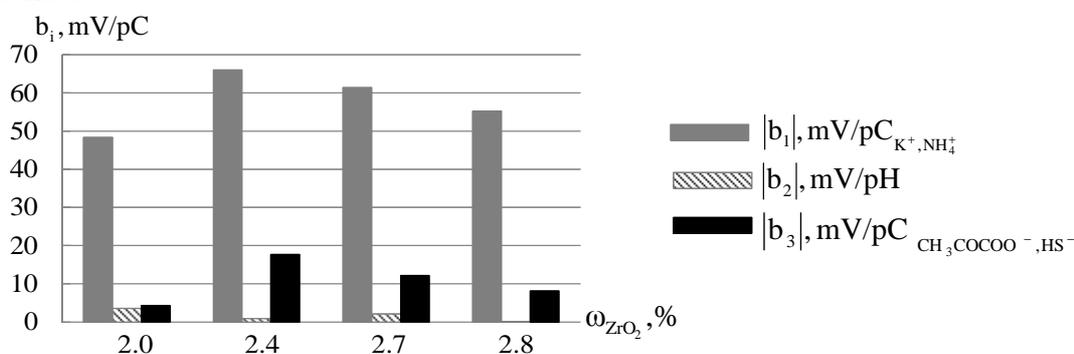


Рис. 3. Коэффициенты градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе мембран Nafion в К-форме в щелочных растворах цистеина

Все градуировочные уравнения являются адекватными на уровне значимости 0,05, так как отношение дисперсии адекватности к дисперсии воспроизводимости не превышает табличного значения критерия Фишера (табл.1).

Таблица 1. Оценка адекватности градуировочных уравнений ПД-сенсоров на основе модифицированных  $ZrO_2$  мембран в щелочных растворах цистеина

| $\omega (ZrO_2), \%$  | 2.0 | 2.4  | 2.7  | 2.8  |
|---|-----|------|------|------|
| $s_{ад}^2, MB^2$  | 2.4 | 12.4 | 9.2  | 7.0  |
| $s_{восп}^2, MB^2$  | 7.8 | 18.2 | 18.7 | 13.2 |
| $F_{экср} = s_{ад}^2 / s_{восп}^2 (p=0.95; f_1=8; f_2=56)=2.18$ | 0.3 | 0.7  | 0.5  | 0.5  |

Наибольшая чувствительность к катионам и анионам в растворе была получена для мембран с концентрацией допанта 2.4 масс. % (рис. 3). Для этих же образцов были получены наибольшие значения отношений коэффициентов  $b_3$  (мВ/рС.) к  $b_1$  (мВ/ рС.), характеризующих чувствительность отклика ПД-сенсора к анионам  $CH_3COCOO^-$ ,  $HS^-$  по сравнению с его чувствительностью к катионам  $K^+$ ,  $NH_4^+$  в исследуемых растворах.

Полученные результаты можно объяснить с учетом модели упругих стенок перфторированных сульфокатионообменных мембран [8]. При увеличении концентрации допанта происходит увеличение размера наночастицы допанта [8], а размер канала внутри поры мембраны определяется двумя факторами, действующими противоположно. С одной стороны, введение и рост частицы допанта приводит к вытеснению электронейтрального «свободного» раствора из объема пор мембраны [8]. С другой стороны, реакция депротонирования гидратированного  $ZrO_2$  в щелочной среде приводит к формированию вблизи поверхности наночастиц дебаевского слоя, направленного навстречу дебаевскому слою, сформированному фиксированными сульфогруппами и положительно заряженными противоионами вблизи стенок пор мембраны [8]. В результате этого происходит электростатическое отталкивание стенок пор от частиц допанта и некоторое расширение каналов [8]. В таких условиях мембрана не является идеально селективной, и возможна необменная сорбция катионов и анионов. При этом размер канала внутри поры мембраны определяют условия сорбции неорганических ионов и объемных органических ионов, а также состояние ионов внутри таких каналов, отличающееся от их состояния в «свободном» растворе. Поэтому максимальная чувствительность ПД-сенсоров к анионам по сравнению с катионами при использовании мембран с концентрацией допанта 2.4 масс.% может свидетельствовать о том, что для этих мембран достигается оптимальное соотношение размера каналов внутри поры и размера объемных органических ионов  $CH_3COCO^-$ .

Следует отметить, что в [11] было показано снижение чувствительности ПД-сенсоров к катионам  $K^+$  в щелочных растворах глицина при увеличении концентрации  $ZrO_2$  в модифицированном конце мембраны. Однако, в щелочных растворах цистеина, содержащих катионы  $K^+$  и  $NH_4^+$ , чувствительность ПД-сенсоров к ним изменяется немонотонно при увеличении концентрации  $ZrO_2$ . Это может быть обусловлено конкурентной сорбцией катионов  $K^+$  и  $NH_4^+$ , обусловленной различиями размеров катионов в гидратированных состояниях и различным сродством этих катионов к сульфогруппам мембраны. Согласно [12, 13] сродство катионов уменьшается в последовательности:



Для совместного количественного определения катионов  $NH_4^+$ ,  $K^+$  и анионов  $CH_3COCO^-$ ,  $HS^-$  в щелочных растворах были выбраны мембраны с концентрациями 2.4 и 2.0 масс.%  $ZrO_2$ , для которых наблюдались соответственно наибольшее и наименьшее значения отношения  $b_3/b_1$  для градуировок ПД-сенсоров. Система уравнений для расчета концентраций ионов в исследуемых растворах имеет вид:

$$\begin{cases} E_I = -65 - 48 \cdot pC_+ + 4 \cdot pH + 4 \cdot pC_-; \\ E_{II} = -33 - 66 \cdot pC_+ + 0,8 \cdot pH + 18 \cdot pC_-; \\ c_{NH_4^+} = c_{HS^-} = c_{CH_3COCO^-} = \left(\frac{c_-}{2}\right); \\ c_{K^+} = c_+ - \left(\frac{c_-}{2}\right) \end{cases} \quad (5)$$

В табл. 2 представлены заданные и определенные значения концентраций катионов  $NH_4^+$ ,  $K^+$  и анионов  $CH_3COCO^-$ ,  $HS^-$  для некоторых исследуемых растворов. Число определений составляло 8. Статистическую обработку экспериментальных данных проводили при доверительной вероятности 0.95.

Таблица 2. Определение ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$  и  $\text{HS}^-$  в щелочных растворах

| Введено С, М               |                     |                     |                     | Найдено С, М               |                     |                     |                     |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ | $\text{HS}^-$       | $\text{NH}_4^+$     | $\text{K}^+$        | $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ | $\text{HS}^-$       | $\text{NH}_4^+$     | $\text{K}^+$        |
| $1.0 \cdot 10^{-4}$        | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.0 \cdot 10^{-4}$ | $5.0 \cdot 10^{-4}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$        | $1.1 \cdot 10^{-4}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$ | $5.0 \cdot 10^{-4}$ |
| $5.0 \cdot 10^{-3}$        | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $4.9 \cdot 10^{-3}$        | $4.9 \cdot 10^{-3}$ | $4.9 \cdot 10^{-3}$ | $4.7 \cdot 10^{-3}$ |
| $1.0 \cdot 10^{-2}$        | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$        | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $4.7 \cdot 10^{-3}$ |
| $1.0 \cdot 10^{-2}$        | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | $8.6 \cdot 10^{-3}$        | $8.6 \cdot 10^{-3}$ | $8.6 \cdot 10^{-3}$ | $1.3 \cdot 10^{-2}$ |

Относительную погрешность определения концентрации ионов, рассчитанную методом «введено-найденно» как отношение разности определенной и введенной концентраций ( $\Delta C = \bar{C}_{\text{эксп}} - C_{\text{вв}}$ ) к введенной концентрации ( $C_{\text{вв}}$ ) можно считать оценкой правильности определения. Рассчитанная на основании данных, представленных в табл. 2, относительная погрешность определения концентрации ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$  и  $\text{HS}^-$  в исследуемых растворах не превышала 12%. Для оценки воспроизводимости рассчитывали относительное стандартное отклонение  $s_r = s / \bar{C}_{\text{эксп}}$  (где  $\bar{C}_{\text{эксп}}$  – среднее значение концентрации, определенное с помощью системы градуировочных уравнений на основании экспериментальных значений откликов сенсоров в исследуемых растворах,  $s$  – стандартное отклонение определения среднего значения концентрации). Воспроизводимость результатов определения ( $s_r$ ) составила 0,010-0,11.

Таким образом, использование двух перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе мембран Nafion с концентрациями  $\text{ZrO}_2$  2.0 и 2.4 масс.%, стеклянного электрода и электрода сравнения позволило провести совместное количественное определение катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и анионов  $\text{CH}_3\text{COCO}^-$ ,  $\text{HS}^-$  в щелочных растворах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 12-08-00743-а, № 12-08-31471/ мол\_а, № 13-03-97502 р\_центр\_а, 13-08-12103 офи\_м), программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект №11710р/17209 от 05.04.2013)*

### Список литературы

1. Дэвени Т. Аминокислоты, пептиды и белки / Т. Дэвени, Я. Гергей.– М.: Мир, 1976. – 364 с.
2. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Агупова М.В., Полуместная К.А. Определение аминокислот, витаминов и лекарственных веществ в водных растворах с использованием новых потенциометрических сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 11. С. 1.
3. Bobreshova O.V., Parshina A.V., Polumestnaya K.A., Safronova E.Yu., Yankina K.Yu., Yaroslavtsev A.B. Perfluorinated sulfocation-exchange membranes modified with zirconia for sensors sensible for organic anions in multiionic aqueous solutions // Mendeleev Communications. 2012. Vol. 22, № 2. P. 83-84.
4. Потенциометрический перекрестно чувствительный к катионам и анионам ПД-сенсор на основе перфторированных сульфокатионообменных мембран / Бобрешова О.В., Паршина А.В., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Титова Т.С., Ярославцев А.Б., № заявки 2013112405, приоритет от 19.03.2013, решение о выдаче от 16.04.2013.

5. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Павлов А.А., Волков В.И., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. О механизме ионного переноса в гибридных мембранах МФ – 4СК, модифицированных оксидом кремния и фосфорно–вольфрамовой гетерополикислотой // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 2. С. 187 – 191.

6. Кузнецов Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование транспортных свойств гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ–4СК, модифицированных оксидом церия // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1, №4. С. 276 – 281.

7. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ–4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53, № 11. С. 1797 – 1801.

8. Ярославцев А.Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 9-10. С. 8-18.

9. Yankina K., Bobreshova O., Parshina A., Denisova T., Safronova E., Yaroslavtsev A. Potentiometric multisensory systems with PD-sensors based on membranes containing ZrO<sub>2</sub> for determination of anions and cations in aqueous solutions // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Intern. Conf.: conf. proceed., 3-7 Jule, 2013. – Krasnodar, 2013. – P. 291-294.

10. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Разуваев Ю.Ю., Янкина К.Ю. Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12, № 5. С. 693-701.

11. Titova T., Bobreshova O., Parshina A., Safronova E. Determination of glycine by PD-sensors based on zirconia-modified membranes in alkaline solutions // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: Intern. Conf.: conf. proceed., 3-7 Jule, 2013. – Krasnodar, 2013. – P. 263-264.

12. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф.Гельферих. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. – 490 с.

13. Шолин А.Ф., Селеменев В.Ф., Тер-Саркисян Э.М., Орос Г.Ю., Барсуков Е.Д., Позднякова Т.М., Мурадян А.Г., Демина Н.Г., Ермакова Н.Г., Манешин В.В., Оганесян М.Г. // Теория и практика сорбционных процессов. 1981. В.15. С. 107-110.

---

**Бобрешова Ольга Владимировна** – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Паршина Анна Валерьевна** – к.х.н., докторант кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Янкина Кристина Юрьевна** – аспирант 3 г/о кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Денисова Татьяна Сергеевна** – магистрант 1 г/о кафедры аналитической химии химического факультета Воронежского государственного университета, Воронеж

**Bobreshova Olga V.** – d.c.s., professor, department of analytic chemical of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Parshina Anna V.** – k.c.s., department of analytic chemical of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Jankina Kristina Yu.** – the post graduate student of department of analytic chemical of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

**Denisova Tatyana S.** – the student of department of analytic chemical of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh