УДК 541. 138. 2: 546.59

КИНЕТИКА АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АНИОНОВ МОНО- И ДИКАРБОНОВЫХ АМИНОКИСЛОТ НА PT

А. В. Введенский , Е. В. Бобринская, Т. Г. Кращенко, О. А. Витнова, Н. Е. Кулешова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 03.09.2012 г.

Аннотация. Методами циклической линейной вольтамперометрии, кулонометрии и модулированной по потенциалу in situ отражательной ИК-спектроскопии исследованы процессы анодного окисления анионов моно- и дикарбоновых аминокислот на платине. Определены области потенциалов их электрохимического превращения. Показано, что в условиях эксперимента окисление анионов является "мягким" и идет с отщеплением от двух до четырех электронов, при этом выход по току близок к 100%. Основными продуктами анодного окисления анионов глицина и α-аланина являются $HCOO^-$, CO_2, NH_3, возникают также CO, CN^-. При окислении анионов β-аланина и аспарагиновой кислоты вероятными продуктами являются CO, NH_3 и CH_3COO^-. Установлено, что анодное окисление всех анионов осуществляется из адсорбированного состояния.

Ключевые слова: глицин, α- и β-аланин, аспарагиновая кислота, электроокисление, вольтамперометрия, ИК-спектроскопия.

Abstract. Methods of cyclic linear voltammetry, coulometry and potential-modulated in situ reflective IR-spectroscopy are used to investigate the processes of anodic oxidation of anions of mono- and dicarboxylic amino acids on platinum. The areas of the potentials of electrochemical conversion. It is shown that the oxidation of anions is «gentle» and proceeds with the detachment from two to four electrons, thus the current efficiency is close to 100 %. The main products of anodic oxidation of anions of glycine and α-alanine are $HCOO^-$, CO_2, NH_3; there are also CO, CN^-. The oxidation of anions of β-alanine and aspartic acid are likely products of CO, NH_3, and CH_3COO^-. It is established that the anodic oxidation of any anions proceeds from the adsorbed state.

Keywords: glycine, α- and β-alanine, aspartic acid, electrooxidation, voltammetry and IR- spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из проблем биоэлектрокатализа – установление области потенциалов окислительно-восстановительной активности белков на различных электродах, прежде всего на платине, а также кинетических закономерностей парциальных электродных реакций [1]. Поскольку белок представляет сложно-организованную полипептидную цепь, построенную из аминокислот, то на первом этапе необходимо исследовать электрохимическое поведение самих аминокислот, в первую очередь простейших: аминоуксусной (глицина), α- и β-аминопропионовой (α- и β-аланина) и аспарагиновой. Результаты таких исследований достаточно противоречивы. Так, глицин, α – аланин и ряд других аминокислот признаны электрохимически устойчивыми на электродах из Pt и Au [2,3]. Напротив, в [4] установлена достаточно высокая электрохимическая активность глицина на платине в водной щелочной среде, где он преимущественно присутствует в форме Gly^-. Предполагается, что электроокисление аниона глицина осуществляется из адсорбированного состояния, через образование промежуточного продукта. Природа лимитирующей стадии не была надежно выяснена.

Кроме того, в литературе отсутствуют систематические данные о влиянии положения аминогруппы и числа карбоксильных групп в молекуле аминокислоты на их электрохимическое поведение на Pt.

Ранее нами установлено [6-8], что анионы Gly^- и $\alpha\text{-}Ala^-$ адсорбируются на поверхности Pt-электрода в достаточно широком интервале потенциалов двойнослойной области. При этом их адсорбция не сопровождается диссоциацией с отщеплением $H_{адс}$ [9], а равновесное заполнение поверхности в равной мере может быть описано изотермами Темкина и Фрумкина. В результате предварительных исследований адсорбционного поведения β-Ala^- и Asp^{2-} установлено, что их адсорбция также не сопровождается отщеплением атомарного водорода, при этом степень заполнения поверхности платины данными анионами существенно ниже, чем в случае Gly^- и α-Ala^-. Кроме того, не исключено, что характер адсорбции дианиона Asp^{2-} определяется состоянием поверхности Pt электрода. Соответственно возникает вопрос, действительно ли окисление всех рассматриваемых анионов осуществляется из адсорбированного состояния, и какую роль при этом играет возможная адсорбция продуктов анодной реакции, природа которых нуждается в уточнении.

Задача исследования: установить кинетическую схему и природу лимитирующей стадии процесса анодного окисления анионов моно- и дикарбоновых аминокислот на платине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основные измерения проведены при комнатной температуре в атмосфере х.ч. аргона методами линейной вольтамперометрии (ЛВА) (компьютеризированный комплекс IPC-Compact) и кулонометрии (кулонометр ИПТ-1), а также модулированной по потенциалу отражательной in situ ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex-70»). В последнем случае использована тонкослойная спектроэлектрохимическая ячейка с оптическим окном из CaF_2, угол падения луча 70^0. В отдельных опытах по вольтамперометрии и кулонометрии рабочим электродом служила Pt(Pt) сетка, остальные исследования выполнены на гладком стационарном и вращающемся дисковом Pt-электродах. Стеклянная ячейка, используемая в стационарных i,E – измерениях, при необходимости позволяла осуществлять слив рабочего раствора с его заменой на фоновый (0.1 M NaOH) без контакта с атмосферой. Это обеспечивало возможность изучения кинетики электроокисления непосредственно из адсорбированного слоя на Pt(Pt); соответствующие опыты выполнены только с Gly^-.

Исходную степень заполнения поверхности платинированной платины Θ_{Gly^-} варьировали в достаточно широких пределах, меняя время адсорбционного накопления τадс при фиксированном потенциале адсорбции $E_{адс}$ = 0.04 В, расположенном в двойнослойной области и отвечающем максимуму Θ_{Gly^-},E – зависимости [6-8].

Хлоридсеребряный электрод сравнения отделялся от рабочего пространства ячейки капилляром Луггина. Вспомогательный электрод – платиновая проволока. Все потенциалы в работе приведены относительно ст.в.э.

Перед измерениями рабочий электрод подвергали анодно - катодной активации в фоновом растворе при потенциалах E = 0.8 и -1.0 В соответственно. Плотности тока рассчитаны на истинную площадь поверхности соответствующего рабочего электрода, определенную по заряду десорбции атомарного водорода [10].

Растворы аминокислот ($5.0\cdot10^{-3}$ – $1.0\cdot10^{-1}$ моль/дм^3) готовили растворением соответствующей навески (препараты “Merck”) в фоновом растворе гидроксида натрия (х.ч.) на бидистилляте. Формы существования аминокислот в водном растворе определяются соотношением между pH и $pK_{дис}$ карбоксильной и аминогрупп. Последняя составляет 9.60(Gly^-), 9.87(α-Ala^-), 10.22(β-Ala^-) и 9.62(Asp^{2-}) [5], поэтому при pH ≥ 12 все исследуемые аминокислоты преимущественно существуют в растворе в виде анионов. Концентрацию аминокислот до и после электроокисления определяли фотоколориметрически по методикам [9, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt(Pt)-электроде в фоновом растворе и в присутствии анионов аминокислот, существенно разняться (рис. 1). Введение добавки глицина приводит к заметному росту тока на анодной ветви циклограммы и появлению максимума при E = 0.55 В, обусловленного окислением аминокислоты (рис. 1). Анодное поведение α – аланина отличается прежде всего тем, что на анодной ветви фиксируются уже два максимума тока: при E = -0.09 В и 0.44 В; второй более выражен. Наблюдаемое на кривых обратного хода уменьшение высоты пика десорбции кислорода связано, по всей видимости, с адсорбцией аминокислот и (или) продуктов их окисления на электроде. В целом токи окисления для аниона глицина выше, чем для α-аланина, взятого в той же концентрации. Это на сугубо качественном уровне объяснимо, если принять, что наличие разветвления в боковой цепи α-аланина приводит к снижению его адсорбируемости, а оба аниона окисляются именно из адсорбированного состояния.

Удлинение углеводородной цепи (в случае β-аланина) и наличие двух карбоксильных групп (Asp^{2-}) приводят к изменению анодного поведения соответствующих анионов на платине. Вопервых, начиная с потенциала -0.4 В анодный ток на ВАГ существенно превышает фоновый (рис.1, кр.4 и 5), особенно в растворе с добавкой Asp2-. Это свидетельствует об электрохимической активности Asp^{2-} и β-Ala^- на платине уже в области заряжения ДЭС. Во-вторых, в отличие от α-Ala^-, первый анодный максимум тока «превращается» в плато, а потенциалы второго анодного максимума, полученного как в растворе с добавкой β-Ala^-, так и Asp^{2-} практически одинаковы и равны 0.62 и 0.65 В соответственно. Наконец, на катодной ветви ВАГ для Asp^{2-} наблюдается уже не один, а два максимума тока: один соответствует десорбции кислорода, природа второго нуждается в уточнении.

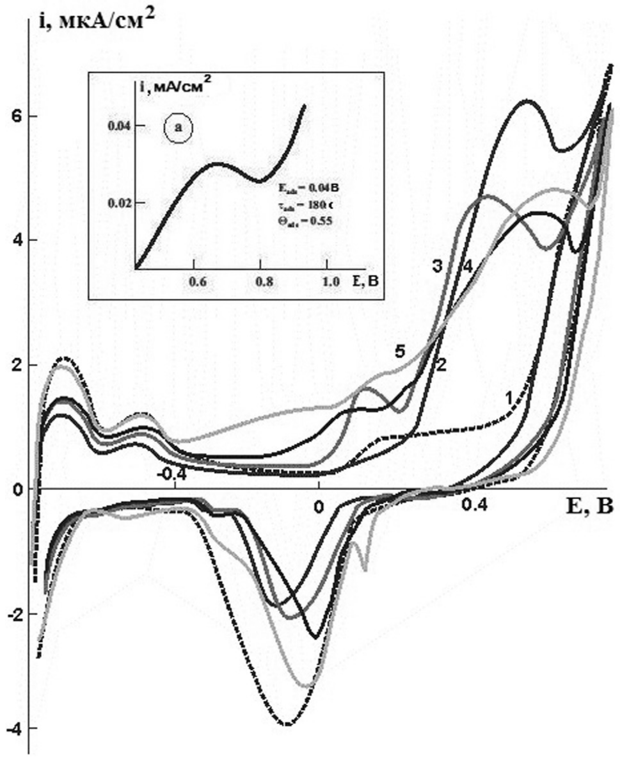

Рис.1. Циклические вольтамперограммы, полученные при v=0,002В/с на Pt(Pt)-электроде в 0,1М NaOH (1) и с добавками 0,03М глицина (2); α-аланина (3); β-аланина (4) и аспарагиновой кислоты (5). (а) – Участок анодной вольтамперограммы, полученной при v = 0,01В/с в ходе окисления Gly- (0,05М) из адсорбированного состояния на Pt(Pt).

Аналогичные, в целом, закономерности изменения формы циклических вольтамперограмм типичны и для электрода из гладкой платины.

В [12], применительно к условиям данного метода, осуществлен теоретический анализ одноэлектронного анодного Red,Ox – процесса, осложненного преимущественной недиссоциативной адсорбцией Red- или Ox-формы и не являющегося диффузионно-лимитируемым. Показано, что при кинетически необратимой стадии ионизации основные параметры вольтамперограммы связаны критериальными соотношениями: $d\lg i_m / d\lg v = 1$; $dE_m / d\lg v = 0.118\ \text{В}$ и $dE_m / d\lg i_m = 0.118\ \beta$, где i_m- плотность фарадеевского тока реакции в пике i,E – зависимости, расположенном при E_m, а v – скорость сканирования потенциала. Принципиально, что данные соотношения выполняются при любом, обычно apriori неизвестном типе адсорбционной изотермы. Природа адсорбата может быть установлена по характеру концентрационной зависимости пикового тока: в случае доминирующей адсорбции Red $d\lg i_m / d\lg C_{Red} > 0$, тогда как при доминирующей адсорбции Ox этот параметр должен быть равен нулю. При квазиравновесном течении анодной Red,Ox – реакции $dE_m / d\lg v = 0.059\ \text{В}$, $dE_m / d\lg i_m = 0.059\ \text{В}$, а влияние CRed на будет отсутствовать.

Обсудим условия применимости найденных в [12] диагностических критериев, учитывая, что в качестве Red-формы выступают анионы аминокислот. Их адсорбция на платине, как отмечалось выше, является недиссоциативной, а значение плотности тока в пике анодной кривой и его положение не зависят от скорости вращения Pt-ВДЭ (рис. 2). Последний результат, к тому же полученный в широком интервале скоростей сканирования потенциала, принципиально важен.

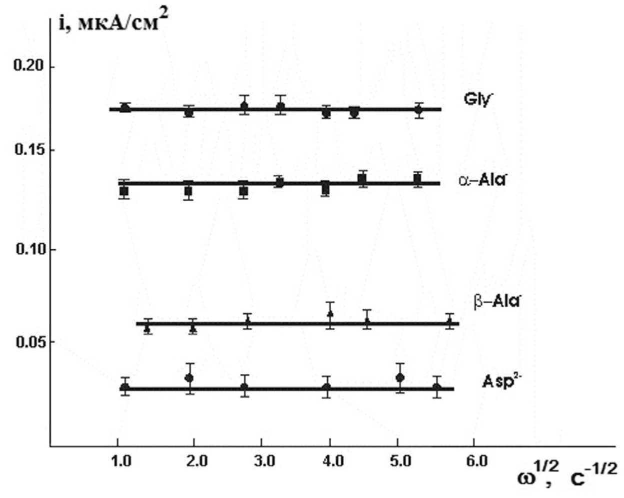

Рис. 2. Зависимость максимума тока электроокисления в растворе, содержащем анионы Gly^-, α-Ala^-, β-Ala^- и Asp^{2-} от числа оборотов Pt-ВДЭ; v=0,08 В/с.

Он означает, что само появление максимума тока на i,E(t)-зависимости не связано с жидкофазной диффузией реагентов или продуктов, а отражает особенности их адсорбционного накопления на электроде в полном соответствии с моделью процесса электроокисления, рассматриваемой в [12].

По величине заряда, пропущенного через систему при постоянном потенциале и данных об исходном и конечном содержании аминокислоты в среде, рассчитан выход по току процесса электроокисления. Оказалось, что при потенциалах анодных максимумов (для α-Ala^- , β-Ala^- и Asp^{2-} это второй максимум анодного тока) выход по току весьма близок к 100% для всех рассматриваемых анионов, что позволяет отождествить измеряемый ток с целевым (iF), игнорируя побочные электродные процессы. Данный результат справедлив только при реализации “мягкого” режима окисления, протекающего с участием четырех электронов в случае Gly^- и α-Ala^- сопровождаемого образованием CO_2, NH_3 и $HCOO^-$. В растворах β-Ala^- и Asp^{2-} в процессе электроокисления должно участвовать два электрона, а основными продуктами могут быть CO, CO_2, NH_3 и ацетат-ионы.

Наличие аммиака в щелочных растворах (естественно в форме катиона аммония) после завершения процесса окисления глицина и α-аланина зафиксировано нами путем качественной реакции с реактивом Несслера по методике [13]. Для уточнения природы иных продуктов электроокисления исследуемых аминокислот в щелочной среде были получены in situ ИК-спектры отражения на гладком, отполированном Pt-электроде в широкой области потенциалов.

Рассмотрим более подробно изменения в спектрах отражения. До тех пор, пока потенциал электрода не достигает значений, отвечающих началу электроокисления соответствующего аниона аминокислоты, в ИК-спектрах фиксируются полосы поглощения воды, депротонированной карбоксильной группы, а также полосы, характеристичные для данных аминокислот и CO_2. Показательно, что относительные интенсивности перечисленных выше линий практически не зависят от потенциала электрода (рис. 3), а сами ИК-спектры полностью идентичны со спектрами, полученными при потенциале разомкнутой цепи E(0).

Когда значение E достигает и превышает указанный выше уровень начала анодной деструкции аниона аминокислоты, в спектрах возникают новые линии, скорее всего связанные с образующимися в ходе электроокисления продуктами (рис. 3). В растворах глицина и α-аланина это линии отвечающие формиат-ионам (1690 $см^{-1}$), а также адсорбированным CN- (2150 $см^{-1}$) и CO (1830 $см^{-1}$). Подчеркнем, что относительная интенсивность этих линий теперь уже заметно увеличивается с ростом потенциала рабочего электрода, хотя и в разной степени (рис. 3). Наличие в ИК-спектрах линии, отвечающей $HCOO^-$, принципиально, ибо доказывает корректность проведенной оценки выхода по току процессов анодной деструкции анионов Gly^- и α-Ala^-.

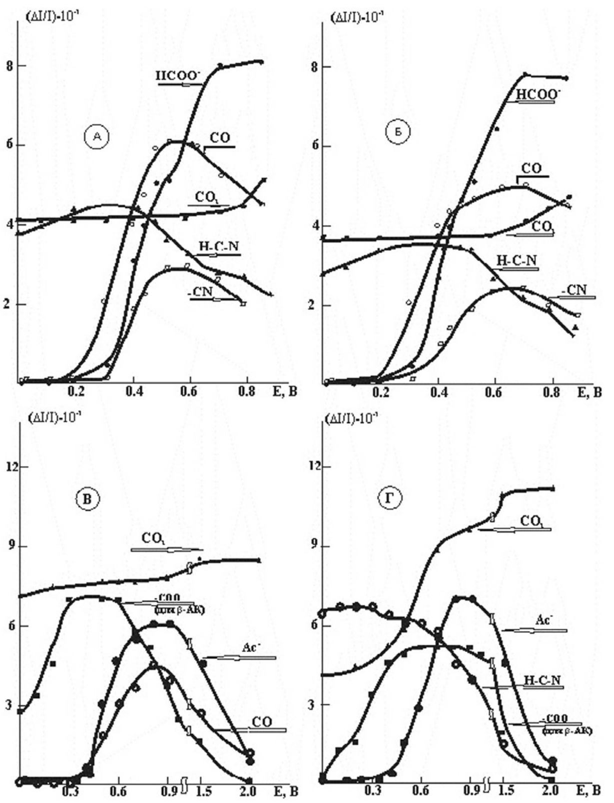

Рис. 3. Изменение относительной интенсивности характеристичных линий продуктов электроокисления Gly^- (а), α-Ala^- (б), β-Ala^- (в) и Asp^{2-} (г) в ИК-спектрах с потенциалом.

Продукты электроокисления анионов β-Ala^- и Asp^{2-} отличаются (рис. 3). Начиная с потенциала -0.2 и до +0.9 В в спектрах отражения регистрируются полосы, отвечающие наличию ацетат-ионов, адсорбированному CO и CO_2, а в случае Asp^{2-} - β-аминопропионовой кислоте. Поскольку вплоть до потенциала 0.2 В (согласно ВАГ и кулонометрическим измерениям) окисления Asp^{2-} не происходит, можно предположить, что адсорбция дианиона на гладком платиновом электроде сопровождается ее деструкцией. С этим, на наш взгляд, связано то, что интенсивность характеристических для аминокислот полос практически не меняется с ростом анодного потенциала (даже при потенциале начала выделения кислорода). Кроме того, интенсивность полосы, отвечающей наличию CO_2, растет с потенциалом в растворах Asp^{2-}, тогда как в растворе, содержащим β-Ala^- остается примерно одинаковой.

В целом механизм процессов электроокисления может быть представлен:

для Gly^- и α-Ala^- :

$$ {}^{-}OOC - CHR - NH_2 \longrightarrow ({}^{-}OOC - CHR - NH_2)_{(a)} \qquad (1)$$

$$ ({}^{-}OOC - CHR - NH_2)_{(a)} \xrightarrow{\lim} (CHR - NH_2)_{(a)} + CO_2 + \bar{e} \qquad (2)$$

$$ (CHR - NH_2)_{(a)} + 4OH^- = ... = NH_3 + HCOO^- + 2H_2O + 3\bar{e} \qquad (3)$$

β-Ala^-:

$$ {}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \longrightarrow ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} \qquad (1)$$

$$ ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} \longrightarrow ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} + \bar{e} \qquad (2)$$

$$ ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} + OH^- \longrightarrow NH_4^+ + CH_3COO^- + CO + \bar{e} \qquad (3)$$

Asp^{2-}:

$$ {}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}\text{-}COO^- \longrightarrow \left({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}\text{-}COO^-\right)_{(a)} \qquad (1)$$

$$ \left({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}\underset{\substack{|\\ NH_2}}{CH}\text{-}COO^-\right)_{(a)} \longrightarrow ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} + CO_2 + \bar{e} \qquad (2)$$

$$ ({}^{-}OOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)_{(a)} + OH^- \longrightarrow NH_4^+ + CH_3COO^- + CO + \bar{e} \qquad (3)$$

Таким образом, совокупность представленных выше опытных данных позволяет считать, что исходные допущения модели, используемой в [12] и лежащие в основе теории метода ЛВА, в целом соблюдены.

Зависимости i_m – v, построенные по результатам опытов на стационарном Pt-электроде, линейны и экстраполируются в начало координат при всех изучаемых концентрациях анионов (рис. 4а). Соответственно среднее значение параметра близко к единице, что уже служит веским свидетельством в пользу кинетической схемы процесса электроокисления, включающей адсорбционные стадии.

Полученные данные позволяют полагать, что именно стадия переноса первого электрона лимитирует процесс электроокисления анионов. На это указывает практически полное совпадение наклонов теоретических и экспериментально полученных линейных E_m,lgv– зависимостей (рис. 4б): среднее значение dE_m/dlgv составило 0.119 ± 0.015В для глицина и β-Ala^- , а также 0.123 ± 0.010В для α-аланина и Asp^{2-}. Выполняется и второй диагностический критерий необратимости стадии перехода заряда: опытные зависимости E_m от lg i_m также оказались линейны в широкой области концентраций аминокислот. Их наклоны (рис.5) в пределах погрешности опыта неплохо совпадают с теоретическим, равным 0.118 В, отвечающем замедленной стадии ионизации с n=1 и β=0.5, составляя в среднем 0.125 ± 0.015 В для Gly^- и β-Ala^-, 0.115 ± 0.010 В для Asp^{2-} и α-Ala^- соответственно. Ясно, что все последующие электрохимические стадии электроокисления анионов являются квазиравновесными.

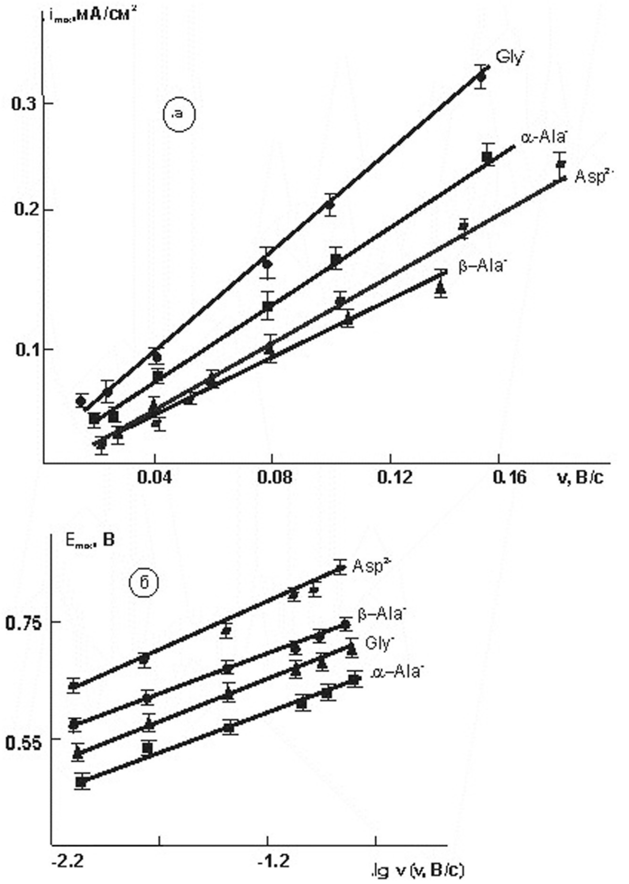

Рис. 4. Влияние скорости сканирования потенциала на величину анодного тока в максимуме (а) и потенциал максимума анодных i,E(t)-зависимостей (б).

Веским свидетельством в пользу заключения об участии в процессе электроокисления анионов аминокислот, находящихся в адсорбированном состоянии, т.е. реализации т.н. «поверхностной» электрохимической реакции [15], служат результаты, полученные методом ЛВА на Pt(Pt)-электроде после адсорбции на нем глицина с последующим сливом раствора и тщательной отмывкой поверхности. В серии этих экспериментов поддерживали $E_{адс}$ = 0.04 В, а $\tau_{адс}$ изменяли таким образом, чтобы обеспечить различное исходное заполнение поверхности платины анионом глицина. Оказалось,

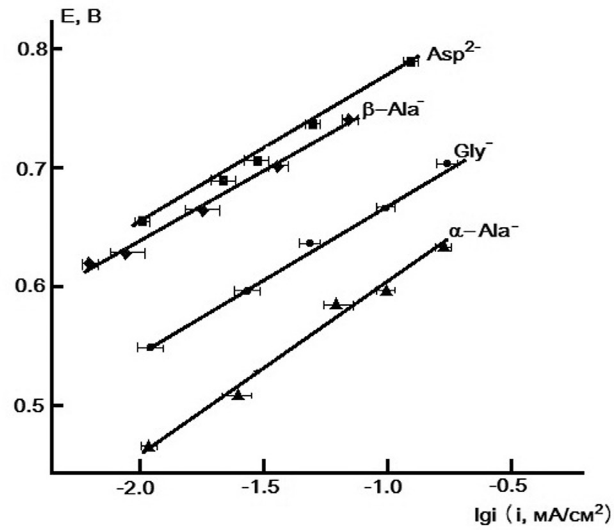

Рис. 5. Зависимость потенциала максимума электроокисления от логарифма тока в максимуме при концентрации соответствующих анионов аминокислот 0,03 М.

что форма анодной i,E- зависимости, снятой при окислении Gly^- из адсорбированного состояния, сохраняется неизменной (рис. 1а). Значения i_m и E_m, полученные при условии Θ_{Gly^-} = const, увеличивается с v в полном соответствии с теоретическими критериями обсуждаемой модели процесса, а при фиксированной скорости сканирования потенциала i_m увеличивается с ростом Θ_{Gly^-}. Особо следует отметить, что i_m не зависит от изменений в c_{Gly^-} и $\tau_{адс}$ на предварительной стадии адсорбционного накопления аминокислоты, если сочетание этих параметров обеспечивает получение одной и той же степени заполнения поверхности электрода анионами глицина. Последнее еще раз указывает, что скорость анодной деструкции Gly^- определяется именно его поверхностным, а не объемным содержанием.

Показательны данные о характере влияния концентрации анионов на значение тока в максимуме вольтамперограммы, полученные в широком интервале значений v (рис. 6). С ростом концентрации i_m (а также токи, полученные при иных потенциалах электроокисления, предшествующих достижению E_m) увеличиваются. Соответственно средняя, по интервалу v, величина параметра $d\lg i_m / d\lg A_{AK^-} > 0$, составляя 0.28 ± 0.08 (Gly^- и β-Ala^-); 0.27 ± 0.08 (α-Ala^-) и 0.25 ± 0.09 (Asp^{2-}). Данный результат, как показано в [12], может наблюдаться только в случае, когда доминирующей адсорбированной формой является Red, т.е. моно- или дианионы, причем их окисление осуществляется кинетически необратимо, как то и установлено нами выше. Одновременно полученные данные указывают, что осложняющее влияние адсорбции продуктов возможной деструкции и "мягкого" электроокисления анионов на кинетику процесса фактически отсутствует, а значит поверхностная концентрация таких продуктов, скорее всего, мала.

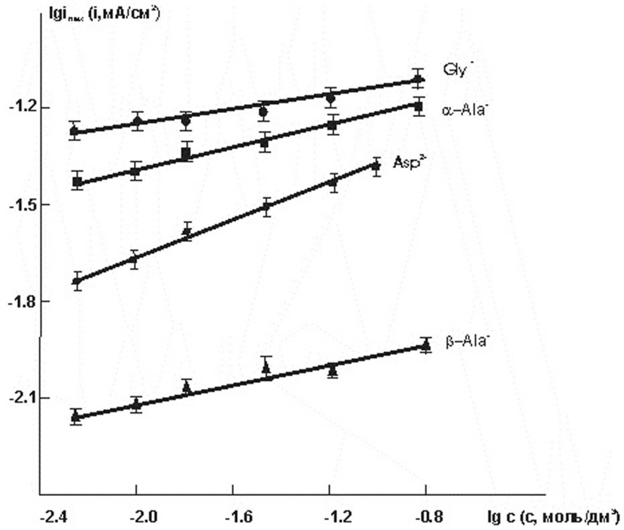

Рис. 6. Влияние концентрации анионов аминокислот на ток максимума электроокисления при v = 0,10 В/с.

ВЫВОДЫ

1. Процесс электроокисления анионов α- и β-Ala^-, а также Asp^{2-} на Pt-электроде в щелочной среде начинается уже в двойнослойной области потенциалов, в то время как анодное окисление аниона глицина происходит главным образом в области потенциалов адсорбции кислорода. Вплоть до начала выделения молекулярного кислорода окисление является "мягким" и идет с отщеплением четырех электронов (в случае Gly^- и α-Ala^-) и двух электронов при окислении β-Ala^- и Asp^{2-}, при этом выход по току близок к 100%.
2. Электроокисление анионов на платине осуществляется из адсорбированного состояния и лимитируется первой одноэлектронной стадией. В щелочном растворе не происходит адсорбционного накопления продуктов реакции в количествах, способных повлиять на кинетику процесса. Анодное окисление глицина в сравнении с другими анионами протекает с более высокой скоростью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богдановская В.А. Биоэлектрокатализ: проблемы и перспективы / В.А. Богдановская // Электрохимия. — 1993. — Т. 29, № 4. — С. 441-447.

2. Баканина Ю.Н. Вольтамперометрия некоторых аминокислот на электродах из платины, золота, меди и никеля / Ю.Н. Баканина [и др.] // Жур. общ. химии. — 2000. — Т. 70. — С. 897-901.

3. Туманова Е.А. Адсорбция некоторых аминокислот и дипептидов на платиновом электроде / Е.А. Туманова, А.Ю. Сафронов // Электрохимия. — 1998. — Т. 34, № 2. — С. 170-176.

4. Ogura K. Spectroelectrochemical and EQCM studies on the oxidation of glycil-peptides in alkaline medium / K. Ogura, Kabayashi M., Nakayama M., Miho Y. [et. all.] // J. Electroanalyt. Chem. — 2000. — V. 482, Is. 1. — P. 32-39.

5. Справочник биохимика / Р. Досон [и др.] – Киев. : Наукова думка, 1971. — 108 с.

6. Карташова Т.В. Адсорбция и электроокисление моноаминоуксусной кислоты на платинированной платине /Т.В.Карташова, А.В.Введенский, Е.В.Бобринская // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2005. — Т.7, № 3. — С. 255-263.

7. Карташова Т.В. Адсорбция аниона моноаминоуксусной кислоты на гладкой и платинированной платине /Т.В.Карташова, Петренко Е.В., Бобринская Е.В., Введенский А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2006. — Т.6. Вып. 4. — С. 1399-1408.

8. Карташова Т.В. Дис. ... канд. хим. наук / Т.В. Карташова. — Воронеж, 2007. — 203 с.

9. Бобринская Е.В. Электроокисление простейших аминокарбоновых кислот на платине / А.В. Введенский, Т.В. Карташова, Е.В. Бобринская // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. : Химия. Биология. Фармация. — Воронеж, 2008 . — № 1. — С. 7-14 .

10. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А. Цирлина. — М.: Наука, 2001. — 263 с.

11. Рошаль Е.Р. Определение аминокислот в виде комплексов с медью / Е.Р. Рошаль, Демина Н.Г., Шолин А.Ф., Румянцев Н.Ф. // Химико-фарм. журнал. — 1988. — № 6. — С. 42-44.

12. Введенский А.В. Линейная вольтамперометрия Ox, Red – процесса с использованием обобщенной изотермы адсорбции Конуэя – Гилеади / А.В.Введенский, Карташова Т.В., Бобринская Е.В. // Конденсированные среды и межфазные границы — 2006. — Т.8, № 4. — С. 264-273.

13. Степанов Г.Р. Качественный химический полумикроанализ неорганических веществ / Г.Р.Степанов. — Минск.: Высшая школа, 1971. — 280с.

14. Беллами, Л. Инфракрасные спектры молекул / Л.Беллами; Пер. с англ. В.М. Акимова, Ю.А. Пентина, Э.Г. Тетерина; Под ред. канд.хим. наук Д.Н. Шигорина. — М. : Изд-во иностранной литературы, 1957. — 444 с.

15. Laviron E. A critical study of the factors causing the appearance of Brdička's adsorption currents: Influence of the interactions between the adsorbed molecules/ E. Laviron // J. Electroanal. Chem. — 1975. — V. 63. — P. 245-261.

Введенский Александр Викторович — доктор химических наук, заведующий каф. физической химии Воронежского госуниверситета; e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Бобринская Елена Валерьевна — кандидат химических наук, доцент каф. физической химии Воронежского госуниверситета; e-mail: elena173.68@mail.ru.

Кращенко Татьяна Геннадьевна – инженер кафедры физической химии Воронежского госуниверситета.

Vvedenskii Alexander V. — Dr., Prof., head of Department Physical Chemistry of Voronezh State University; e-mail: alvved@chem.vsu.ru.

Bobrinskaya Elena V. — PhD, Associate Prof. of Department Physical Chemistry of Voronezh State University; e-mail: elena173.68@mail.ru.

Kraschenko Tatyana G. — engineer of Department Physical Chemistry of Voronezh State University.

Витнова Ольга Анатольевна — химический факультет ВГУ, магистр 2 года обучения

Кулешова Надежда Евгеньевна — химический факультет ВГУ, магистр 1 года обучения

Vitnova Olga A. — department of chemistry, master's second year

Kuleshova Nadezhda E. — department of chemistry, master's first year.