



Сауд Али Мунир

**РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНИЛАЛАНИНА И ХЛОРИДА НАТРИЯ
ПРИ НЕЙТРАЛИЗАЦИОННОМ ДИАЛИЗЕ И ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН С РАЗНОЙ МАССОВОЙ ДОЛЕЙ
СУЛЬФОКАТИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ**

1.4.2. Аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Васильева Вера Ивановна

Официальные оппоненты: **Цюпко Татьяна Григорьевна**, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет», факультет химии и высоких технологий, кафедра аналитической химии, профессор

Нифталиев Сабухи Илич-оглы, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий», факультет экологии и химической технологии, кафедра неорганической химии и химической технологии, заведующий кафедрой

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов

Защита состоится «29» июня 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.288.07 по химическим наукам при Воронежском государственном университете по адресу: 394018 г. Воронеж, Университетская пл., 1, химический факультет, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/>

Автореферат разослан «12» мая 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета



Столповская Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одной из основных задач современной аналитической химии является разработка избирательных и экологически безопасных методов пробоподготовки, совместимых с инструментальными методами химического анализа. Главным направлением аналитического применения мембранных методов является выделение веществ в химических формах, наиболее подходящих для последующего определения.

Ароматическая аминокислота фенилаланин (органический амфолит) является актуальным объектом анализа, так как используется в качестве добавки при производстве пищевых продуктов, применяется в фармацевтической промышленности как препарат для спортивного питания, при профилактике и лечении различных заболеваний. Задачей аналитического контроля производства аминокислот является их надежное определение в смешанных растворах различного состава. В результате микробиологического синтеза целевой продукт, производственные сточные и промывные воды помимо фенилаланина содержат такие вещества как минеральные соли и сахар. Сложность определения заключается в возможности протекания различных побочных процессов с участием аминокислоты и образования многоионной смеси, затрудняющей разделение и определение компонентов.

Для решения проблемы выделения аминокислоты из смеси с сильными электролитами мембранные методы являются экологически и экономически целесообразными. Основными недостатками мембранных методов очистки и выделения аминокислот являются низкие скорость и селективность транспорта компонентов. Эффективность мембранного процесса определяется двумя факторами: потоком (массоперенос) и селективностью. Селективность транспорта в ионообменных мембранах определяется структурой их пор и каналов. При электродиализе разбавленных растворов на эффективность разделения существенно влияют поверхностные свойства мембран. Параметры поверхности мембраны оказывают сильное влияние на развитие таких эффектов, как интенсивность электроконвекции и генерации H^+ и OH^- ионов, возникающих на границе раздела мембрана / раствор. В связи с тем, что перечень промышленно выпускаемых мембран достаточно ограничен, то современные исследования направлены на улучшение их свойств путем модифицирования или незначительных изменений в технологии изготовления. Селективные и транспортные характеристики мембран можно оптимизировать, варьируя их состав (ионообменная смола, инертное связующее и добавки) и физические параметры (толщина, дисперсность, пористость и т. д.).

Таким образом, развитие мембранных методов разделения аминокислотных проб сложного состава является актуальным для решения задач пробоподготовки и повышения аналитических свойств компонентов.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной работе РФФИ (грант № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>)

Степень разработанности темы.

Большой вклад в развитие мембранных методов разделения аминокислотсодержащих растворов внесли работы Бобрешовой О.В., Заболоцкого В.И., Елисейевой Т.В., Никоненко В.В., Письменской Н.Д., Шапошника В.А., Grib H., Sandeaux J., Gallagher Ch.J., Chérif M. и др. Однако,

несмотря на достаточно высокий уровень разработанности темы по совершенствованию методики и техники диализа и электродиализа для препаративных и промышленных целей аналитической химии, на современном этапе поиск и создание новых селективнопроницаемых мембран остаются актуальной проблемой. Влияние на эффективность мембранных процессов разделения изменения свойств промышленно выпускаемых мембран путем варьирования содержания ионообменной смолы в мембране до настоящего времени не были исследованы.

Анализ информационной научно-технической базы показал, что общим недостатком большинства методик спектрофотометрического определения ароматических аминокислот в водных средах являются несистематизированные экспериментальные данные о влиянии кислотности растворов на результаты определения, отсутствие четких сведений о диапазонах величин рН, вызывающих спектральные изменения, не указаны возможности минимизации ошибок. Для построения градуировочных зависимостей обычно применяют модельные водные растворы при нейтральных значениях рН, что требует предварительной пробоподготовки анализируемых объектов. Известно, что присутствие азотсодержащих органических (мочевина) и неорганических (HNO_3 , NH_4Cl) веществ в растворе понижает фототок эмиссии щелочных металлов. Влияние присутствия в растворе аминокислот на результаты определения щелочных металлов атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени не исследовано.

Цель работы: разработка способа совместного определения фенилаланина и хлорида натрия и изучение закономерностей их разделения нейтрализационным диализом и электродиализом с использованием мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы.

Задачи работы:

1. Разработка способа совместного определения фенилаланина и хлорида натрия спектральными методами в разбавленных водных растворах произвольной кислотности;
2. Исследование влияния массовой доли сульфокатионообменной смолы в гетерогенных мембранах на характеристики (фактор разделения, степень извлечения, потери целевого продукта) процесса разделения фенилаланина и минеральной соли нейтрализационным диализом.
3. Выбор условий эффективного извлечения минеральных ионов из водно-солевого раствора фенилаланина методом электродиализа на основе изучения обобщенных (скорость массопереноса) и локальных (концентрационные профили, размер области конвективной неустойчивости) характеристик массопереноса компонентов в широком диапазоне плотностей тока.
4. Выяснение механизма переноса аминокислоты и минеральных ионов через мембраны с разным содержанием сульфокатионообменной смолы в интенсивных токовых режимах электродиализа методами динамического лазерно-интерферометрического анализа и фликкер-шумовой спектроскопии.
5. Проведение апробации разработанного способа совместного определения фенилаланина и ионов натрия в модельных растворах, фармацевтических препаратах, а также для контроля содержания компонентов после разделения мембранными методами.

Научная новизна основных результатов:

- Экспериментально получены зависимости аналитической длины волны и молярного коэффициента поглощения фенилаланина от показателя pH среды. Установлен длинноволновый (батахромный) сдвиг максимума полосы поглощения при переходе от положительного к отрицательному заряду молекулы фенилаланина с ростом величины pH раствора. Установлены три диапазона величин pH, в которых изменение кислотности растворов не вызывает спектральных изменений, соответствующие преимущественному нахождению аминокислоты в катионной ($pH < 2$), биполярной ($4 < pH < 8$) и анионной ($pH > 10$) формах.
- Выявлен систематический тип погрешностей при определении натрия в разбавленных смешанных водных растворах с фенилаланином атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени. Обнаружено уменьшение эмиссии фототока натрия в присутствии аминокислоты. Основными вероятными причинами статистически значимого характера влияния фенилаланина на чувствительность определения натрия в разбавленных растворах атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени являются увеличение вязкости растворов и размера частиц в аэрозоле, что приводит к снижению скорости распыления в анализаторе.
- На основании изучения закономерностей разделения фенилаланина и хлорида натрия методом нейтрализационного диализа показано влияние массовой доли смолы в сульфокатионообменной мембране и типа функциональных групп анионообменной мембраны в канале диализатора на изменение показателя pH деминерализуемого раствора. Закисление смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия с ростом содержания сульфокатионообменника в мембране и при использовании высокоосновных анионообменных мембран приводит к увеличению потерь целевого продукта за счет создания условий для трансмембранного переноса аминокислоты в катионной форме.
- Выявлена роль фактора кислотности среды и явления электроконвекции в увеличении потерь аминокислоты при сверхпредельных токовых режимах электродиализа. Методами лазерной интерферометрии и фликкер-шумовой спектроскопии показано, что одной из основных причин роста нежелательного переноса аминокислоты через сульфокатионообменную мембрану в интенсивных токовых режимах является электроконвективное перемешивание раствора, негативно влияющее на процесс диссоциации воды и разрушающее барьерное действие примембранных слоев раствора с высоким значением показателя pH.
- Для разделения мембранными методами нейтральных аминокислот и минеральных солей в разбавленных растворах рекомендованы мембраны с содержанием сульфокатионообменной смолы 70%, преимуществом которых являются максимальные значения фактора разделения, потери целевого продукта не более 1% и возможность практически полного электромембранного извлечения минеральных ионов при минимальной степени поляризации системы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Выявленные закономерности переноса в системах, содержащих водно-солевые растворы фенилаланина и гетерогенные мембраны с разной массовой долей ионообменника, позволяют прогнозировать условия и режимы

эффективного разделения аналитов на стадии пробоподготовки с последующим определением спектральными методами.

Предложенный способ определения фенилаланина спектрофотометрическим методом, основанный на использовании экспериментально полученных корреляций аналитической длины волны и молярного коэффициента поглощения от показателя рН среды, применим в лабораторных и производственных условиях, выполняется с использованием стандартного оборудования, менее трудоемок и более экспрессен, так как не предусматривает необходимости предварительной коррекции рН растворов и применения вспомогательных реактивов.

Методология и методы исследования.

Работа выполнена с использованием комплекса современных методов и измерительных приборов: абсорбционная молекулярная спектроскопия в УФ-области (спектрофотометр СФ-2000, Россия), атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени (пламенно – фотометрический анализатор жидкостей ПАЖ–1, Россия), лазерная интерферометрия (интерферометр Маха-Цендера), растровая электронная микроскопия (микроскоп JSM-6380 LV, Япония), фликкер-шумовая спектроскопия, стандартные методы испытания ионообменных мембран.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ определения фенилаланина спектрофотометрическим методом, учитывающий влияние фактора кислотности среды на положение максимума абсорбции и величину молярного коэффициента поглощения, позволяющий повысить чувствительность и уменьшить систематическую относительную погрешность определения в щелочных водных средах на 20%.

2. Результаты исследований влияния массовой доли сульфокатионообменной смолы в гетерогенных мембранах на особенности транспорта и селективные характеристики процесса разделения фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом, которое заключается в смещении равновесия реакции протонирования биполярных ионов аминокислоты в деминерализуемом растворе.

3. Обоснование условий наиболее эффективного разделения аминокислоты и минеральной соли электродиализом, соответствующих области сверхпредельных токовых режимов и использованию мембран с максимальным содержанием сульфокатионообменной смолы.

Степень достоверности результатов работы подтверждается большим объемом статистически обработанных экспериментальных данных, использованием современного сертифицированного оборудования, согласованием полученных результатов с современными представлениями и результатами исследований, имеющих в литературе.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях: Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 2019); Всероссийская научная конференция "Мембраны" (Сочи, 2019); Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2020, 2021); Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2021); Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов» фундаментальные проблемы separation science (Москва, 2019);

Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» «ФАГРАН» (Воронеж, 2018, 2021).

Публикации: по теме работы опубликовано 19 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых и реферируемых журналах из перечня ВАК, а 14 являются материалами и тезисами докладов на международных и Всероссийских научных конференциях.

Личный вклад автора состоял в систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальных исследований по разработке способа совместного определения аминокислоты и минеральной соли, выбору рациональных условий разделения компонентов мембранными методами; обработке полученных данных, подготовке выступлений по результатам исследований. Постановка цели и задач, трактовка полученных результатов, формулирование выводов, подготовка публикаций проведены совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, изложена на 172 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 70 рисунков и библиографический список, содержащий 183 наименования литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены защищаемые положения, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе «Обзор литературы» дан обзор современных мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Проанализированы современные представления о методах определения аминокислот, щелочных и щелочно-земельных металлов. На основе анализа литературных данных проведено обоснование выбора цели, задач и методов исследования.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» описаны объекты, методы и методики исследования. Объектами исследования выбраны экспериментальные образцы гетерогенных сульфокатионообменных мембран СМН («MEGA» a.s., Чехия) с массовой долей ионообменной смолы в диапазоне от 45 до 70% (рис. 1).

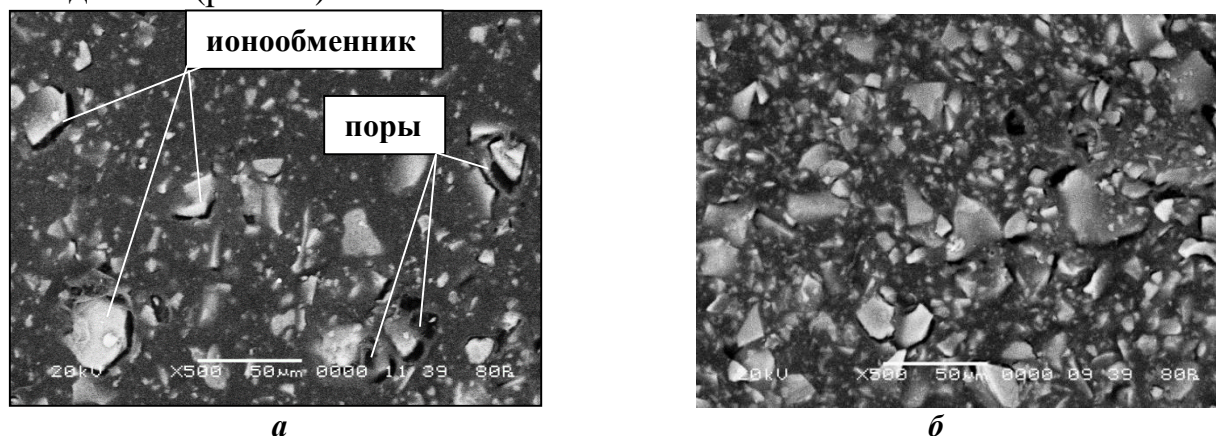


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности набухших образцов мембран СМН с массовой долей сульфокатионообменной смолы 45 (а) и 70 (б) %.

Армирующей тканью служит полиэстер (PES). Сравнение свойств экспериментальных мембран СМН с разной массовой долей ионообменной

смолы выявило влияние содержания сульфокатионообменника на их физико-химические и структурные характеристики (табл.1).

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики экспериментальных катионообменных мембран

Показатель	Массовая доля ионообменной смолы, %					
	45	50	55	60	65	70
ПОЕ, ммоль/Г _{набух.мембр}	1.88±0.07	1.90 ± 0.02	1.93 ± 0.05	2.07 ± 0.04	2.16 ± 0.06	2.34 ± 0.05
W, %	29 ± 2	33 ± 1	36 ± 2	39 ± 1	42 ± 1	45 ± 2
d, мкм	540 ± 20	550 ± 10	585 ± 5	610 ± 5	655 ± 5	715 ± 15
S, %	21 ± 1	23 ± 1	25 ± 2	29 ± 1	34 ± 2	38 ± 2
P, %	1.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1	2.2 ± 0.3	2.4 ± 0.2	3.1 ± 0.5	3.2 ± 0.4
\bar{R} , мкм	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.1	2.1 ± 0.2	2.2 ± 0.1	2.3 ± 0.1
\bar{r} , мкм	1.9 ± 0.1	1.8 ± 0.1	1.9 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.1

Обозначения: **ПОЕ** – полная обменная емкость по 0.1 М NaOH; **W** – влагосодержание; **d** – толщина мембраны в набухом состоянии; **S** – доля ионообменной смолы на поверхности; **P** – поверхностная пористость; \bar{R} – средневзвешенный радиус частиц ионообменника; \bar{r} – средневзвешенный радиус макропор.

В работе исследовались индивидуальные и смешанные водные растворы нейтральной аминокислоты фенилаланина и хлорида натрия. В модельных растворах амфолит (pK_1 (COOH)=2.59, pK_2 (NH₂)=9.24) находился преимущественно в виде биполярных ионов, так как величина pH имела значения, близкие к величине изоэлектрической точки фенилаланина $pI=5.91$.

Нейтрализационный диализ выполняли в плоскокамерном проточном трехсекционном диализаторе непрерывного действия. Смешанные растворы хлорида натрия и фенилаланина, растворы кислоты и щелочи пропускали в режиме противотока. Электродиализ растворов выполняли в гальваностатическом режиме при непрерывной подаче растворов с использованием семисекционного электродиализатора при его горизонтальной ориентации.

Эффективность процесса разделения компонентов в смешанном растворе фенилаланина и хлорида натрия оценивали фактором разделения S_F , который определяли как отношение концентраций компонентов в растворе приемной секции к отношению концентраций компонентов в деминерализуемом растворе. Степени извлечения R ионов минеральной соли и потерь L аминокислоты рассчитывали как отношение концентраций компонентов в растворе приемной секции к их концентрации в исходном растворе с учетом объёмных скоростей подачи растворов в секции. Степень деминерализации смешанного раствора определяли как отношение разности концентраций минерального компонента на входе и выходе секции деминерализации к его исходной концентрации. Потоки компонентов J (моль/см²·с⁻¹) через исследуемые мембраны определяли по изменению концентраций в растворе приемных секций $J=CV_{об}/S$, где C – концентрация компонента в растворе приемной секции, моль/дм³; $V_{об}$ – объёмная скорость раствора в приемной секции, дм³/с; S – активная площадь мембраны, см².

Эксперименты по изучению формирования концентрационных полей и измерению толщины области концентрационных изменений на границе раствор-мембрана выполнены с использованием метода лазерной интерферометрии на установке типа Маха-Цендера. Для исследования оптических шумов в электромембранной системе был применен Фурье-анализ, который позволил сделать заключение о частотном составе шума, усредненного по времени записи колебательного процесса интерференционной полосы.

Визуализация поверхности мембран в рабочем (набухшем) состоянии проведена с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-6380 LV (Япония) в низковакуумном режиме.

В третьей главе «Совместное определение фенилаланина и хлорида натрия в смешанных водных растворах спектроскопическими методами» представлены результаты по разработке способа совместного определения фенилаланина и хлорида натрия спектроскопическими методами в разбавленных водных растворах произвольной кислотности и результаты его апробации в модельных растворах, фармацевтических препаратах, а также для контроля содержания компонентов после разделения мембранными методами.

Спектрофотометрическое определение фенилаланина в водных растворах разной кислотности. Проведен сравнительный анализ результатов спектрофотометрического определения фенилаланина при варьировании кислотности среды, проанализированы погрешности и возможность их минимизации. Установлено, что спектры поглощения растворов фенилаланина различной кислотности представляют собой серию кривых, отличающихся как высотой, так и положением максимумов поглощения. Зависимости аналитической длины волны и молярного коэффициента поглощения фенилаланина от показателя рН среды, определяющего соотношение ионных форм аминокислоты в растворе, представлены на рис. 2.

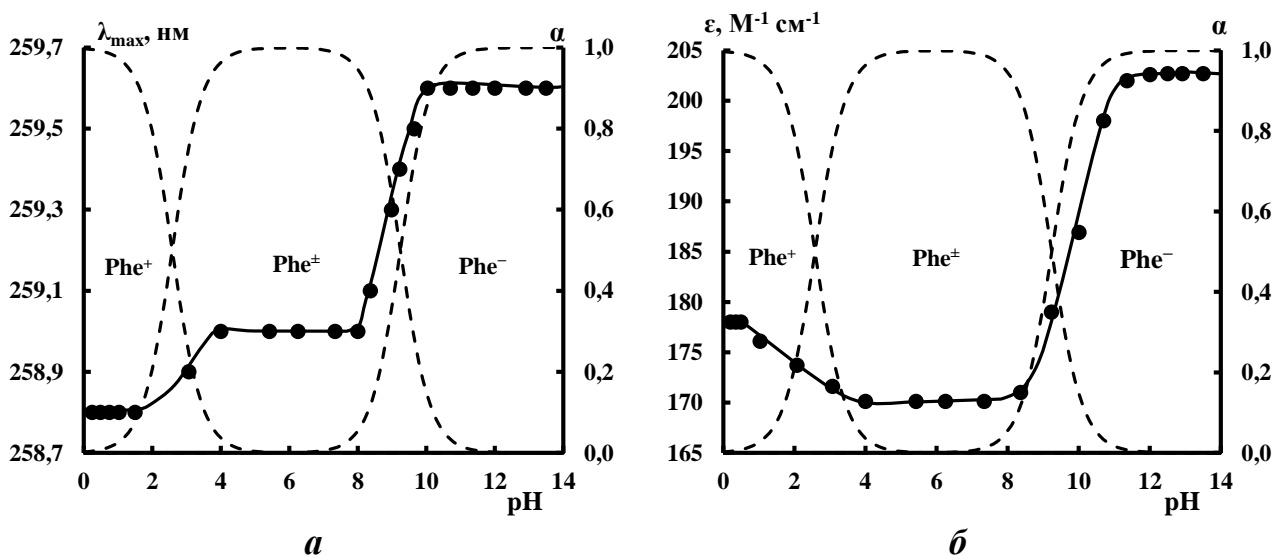
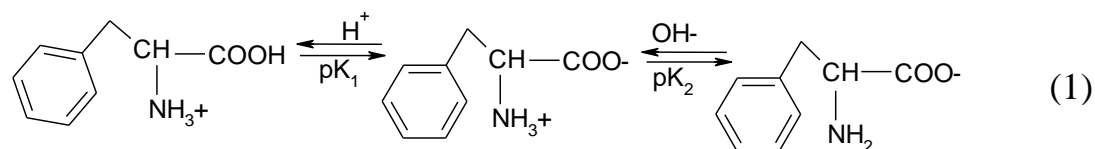


Рис. 2. Влияние кислотности раствора на максимум полосы поглощения λ_{\max} (а), молярный коэффициент поглощения ϵ (б) и распределение ионных форм фенилаланина в растворе (штриховая линия) при концентрации $C(\text{Phe}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Выбор аналитической длины волны. Установлен длинноволновый (батохромный) сдвиг максимума полосы поглощения при переходе от положительного к отрицательному заряду фенилаланина с ростом величины рН раствора (рис. 2а). Выявлены три диапазона величин рН, в которых изменение кислотности растворов не вызывает спектральных изменений. Это области преимущественного нахождения аминокислоты в катионной Phe^+ ($\text{pH} < 2.0$), биполярной Phe^\pm ($4.5 < \text{pH} < 8.0$) и анионной Phe^- ($\text{pH} > 10.5$) формах. Концентрации различных ионных форм фенилаланина в водном растворе с различными рН рассчитывали с использованием уравнений материального баланса и соответствующих констант диссоциации аминокислоты согласно (1):



Для растворов, содержащих различные соотношения биполярной и ионизированных форм фенилаланина, установлена линейная корреляция между длиной волны максимума поглощения λ_{max} и величиной рН. В кислой области при $2.0 < \text{pH} < 4.5$ зависимость имеет вид $\lambda_{max} = (258.58 \pm 0.08) + (0.10 \pm 0.03) \text{pH}$; $r=0.999$ ($P=0.95$, $n=3$). В щелочной области $\lambda_{max} = (256.58 \pm 0.26) + (0.30 \pm 0.03) \text{pH}$; $r=0.996$ ($P=0.95$, $n=6$) для диапазона $8.0 < \text{pH} < 10.5$. Полученные регрессионные уравнения позволяют сделать выбор аналитической длины волны при любой произвольной величине рН раствора.

Выбор уравнения градуировочной зависимости. Влияние кислотности среды на величину абсорбционности обусловлено протеканием протолитических реакций в растворах аминокислоты согласно (1). Вследствие нахождения фенилаланина в ионных формах, отличающихся величиной молярного коэффициента поглощения, аналитический сигнал и результаты определения аминокислоты в растворах с различным рН значительно различаются. Установлено, что максимальная величина молярного коэффициента поглощения растворов фенилаланина падает в ряду $\varepsilon(\text{Phe}^-) > \varepsilon(\text{Phe}^+) > \varepsilon(\text{Phe}^\pm)$ на 20 % (рис. 2б). Этот факт определяет максимальную погрешность определения аминокислоты без учёта зависимости абсорбционности раствора от кислотности среды в сильнощелочных растворах. Величины молярного коэффициента поглощения при различной кислотности раствора представлены в таблице 2.

Таблица 2. Оценка линейной корреляции $\varepsilon = a + b \cdot \text{pH}$ между молярным коэффициентом поглощения ε и величиной рН водных растворов фенилаланина ($P=0.95$, $n=5$).

рН	Параметры			Оценка значимости $\Delta\varepsilon_{\text{pH}}$ ($P=0.95$, $f=12$)		
	$a \pm \Delta a$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$b \pm \Delta b$, $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	r	$S_g^2 \cdot 10^{-5}$, cm^{-1}	S_d^2 , $\text{M}^{-2}\text{cm}^{-1}$	$t_{\text{экс}}$
0.2 – 0.5	178.0 ± 1.7	0	–	2.89	1.64	7.11
0.5 – 4.5	178.6 ± 1.5	-2.2 ± 0.6	0.996			
4.5 – 8.0	170.0 ± 0.8	0	–			
8.0 – 11.0	83.3 ± 1.4	10.4 ± 0.2	0.997			
11.0 – 13.5	202.1 ± 1.3	0	–	1.28	0.72	31.80

Примечания: r – коэффициент корреляции; S_g^2 – общая дисперсия; S_d^2 – дисперсия разности молярных коэффициентов поглощения. Теоретическое значение $t_{\text{табл}} = 2.18$ ($P=0.95$, $f=12$).

Доказана достоверная линейная корреляция между величинами молярного коэффициента поглощения и рН при различных соотношениях ионных форм фенилаланина в растворе. Результаты оценки значимости различия молярных коэффициентов поглощения, определяющих чувствительность метода при соблюдении основного закона светопоглощения, в сильнокислой и сильнощелочной средах выявили их статистически значимый характер по сравнению с $\varepsilon=170.0 \pm 0.8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $\text{pH}=4.5\text{--}8.0$. Максимальная чувствительность спектрофотометрического определения фенилаланина установлена для аналитической формы аминокислоты в виде аниона.

Выявлены незначительные изменения молярного коэффициента поглощения в свежеприготовленных растворах фенилаланина, не превышающие удвоенную минимальную величину относительной погрешности спектрофотометрических измерений 1.76%. Предел обнаружения аминокислоты, рассчитанный по $3s$ -критерию, составляет $(1.4\text{--}1.6) \times 10^{-5} \text{ M}$.

Диапазон определяемых содержаний фенилаланина находится в интервале $(0.5\text{--}5.3)\times 10^{-3}$ М. Относительное стандартное отклонение единичного определения составляет $S_r \leq 0.01$. По сравнению с известными методиками абсорбционной молекулярной спектроскопии аминокислот предложенный способ позволяет достоверно определять фенилаланин без предварительной коррекции рН раствора с погрешностью менее 3%.

Определение натрия в разбавленных смешанных с фенилаланином растворах атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени. При определении натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени в индивидуальных и смешанных эквимольных растворах с фенилаланином в диапазоне концентраций $10^{-5}\text{--}10^{-3}$ М выявлено уменьшение эмиссии фототока натрия в присутствии аминокислоты. Метрологические характеристики градуировочных зависимостей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Корреляция сигнала пламенного фотометра и концентрации компонентов

Компонент	Вид зависимости аналитического сигнала ($P=0.95, n=7$).						
	$y = a + bx$			$F < F_{\text{табл.}}$ ($0.95, f_1=6,$ $f_2=5$)	$y = bx$		
	$a \pm \Delta a,$ мкА	$(b \pm \Delta b), 10^3$ мкА·дм ³ /моль	r		$(b \pm \Delta b), 10^3$ мкА·дм ³ /моль	r	$C_{\text{min}},$ 10^{-5} М
<i>NaCl</i>	0.9 ± 0.2	890 ± 30	0.999	$1.17 < 4.95$	900 ± 20	0.999	0.34
<i>Phe</i>	0.8 ± 0.1	70 ± 15	0.982	$1.94 < 4.95$	80 ± 10	0.959	4.0
<i>NaCl + Phe</i>	1.1 ± 0.3	700 ± 50	0.998	$2.12 < 4.95$	720 ± 30	0.997	0.43

Оценка значимости величины свободного члена регрессии a с использованием критерия Фишера F ($F < F_{\text{табл.}}$) показала, что все полученные градуировочные графики проходят через начало координат и соответствуют зависимости вида $y=bx$. Таким образом инструментальные и экспериментальные фоновые шумы, равно как и другие возможные случайные явления, не вносили ощутимого вклада в аналитический сигнал.

Проверкой по t -тесту при $P=0.95$ разности между величинами коэффициентов чувствительности градуировочных графиков доказан статистически значимый характер влияния фенилаланина на определение натрия в области разбавленных растворов $C(\text{Na}) < 10^{-3}$ М. Установлено превышение рассчитанной по экспериментальным данным величины коэффициента Стьюдента $t_{\text{расч.}}$ ($P=0.95, f=12$) при общей дисперсии $S_g^2=1.32$ и дисперсии разности коэффициентов чувствительности градуировочных графиков $S_d=11.59 \cdot 10^3$ по сравнению с теоретической величиной $t_{\text{табл.}}$ ($P=0.95, f=12$)= 2.18 в восемь раз. Основной причиной снижения фототока эмиссии щелочного металла в присутствии аминокислоты является повышение вязкости раствора, что приводит к понижению скорости распыления в анализаторе. Другая причина обусловлена влиянием присутствия аминокислоты на процесс атомизации и увеличением размера частиц.

Доказано наличие линейно изменяющейся систематической ошибки при определении концентрации натрия в разбавленных растворах в присутствии фенилаланина. Проверка наличия систематических погрешностей проведена при предположении, что значения фототока эмиссии натрия для индивидуального раствора хлорида натрия безошибочны, а результаты для смешанного раствора подчиняются гауссову распределению. Показано, что фенилаланин при его концентрации 0.01 мМ снижает интенсивность излучения натрия на 10%, а в эквимольном смешанном 0.1 мМ растворе – на 20%.

Предложена приводящая к минимизации систематической погрешности процедура определения натрия, заключающаяся в учете вклада в аналитический сигнал пламено-фотометрического анализатора отклика фенилаланина, концентрация которого предварительно определена методом абсорбционной молекулярной спектроскопии.

Возможность минимизации погрешности определения аминокислоты показана в модельных растворах и фармацевтическом препарате методом добавок. Результаты контроля содержания компонентов в растворе секции концентрирования после разделения фенилаланина и хлорида натрия электродиализом представлены на рис. 3.

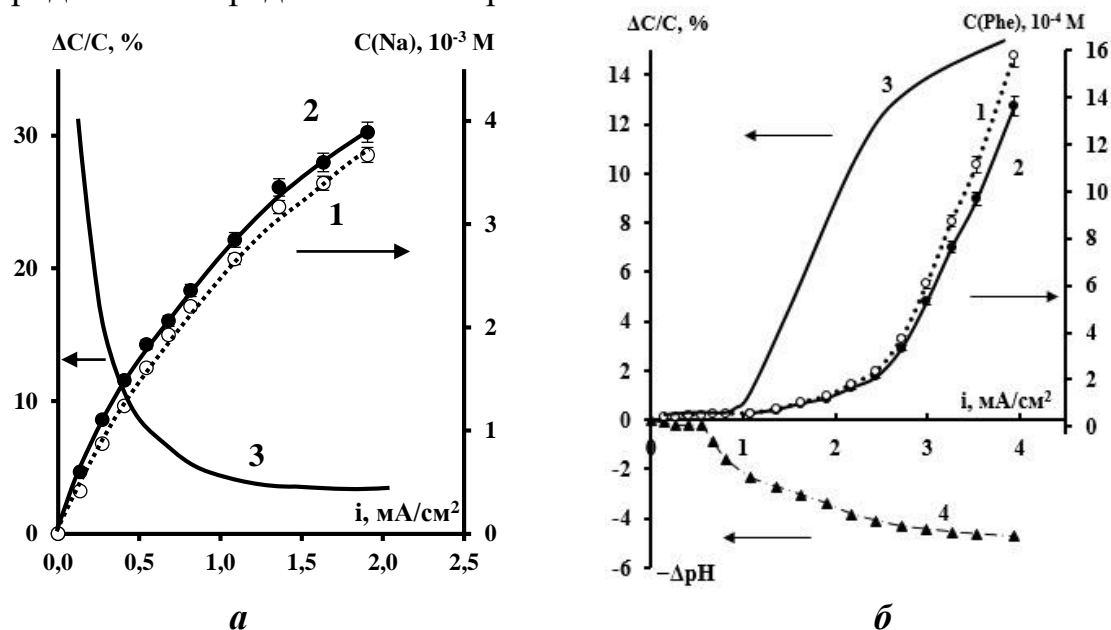


Рис. 3. Зависимости концентраций (1, 2) и относительной погрешности определения (3) ионов натрия (а) и фенилаланина (б) в пробах секций концентрирования при электродиализе смешанного $\text{NaCl} + \text{Phe}$ ($0.01 + 0.05 \text{ M}$) раствора от плотности тока. 1- без учёта разработанного способа; 2- с учётом; 4- изменения рН в растворе секции концентрирования со стороны анионообменной мембраны.

Сравнение величин относительной погрешности определения без учета фактора кислотности среды и взаимовлияния компонентов выявило максимальную ошибку определения натрия в разбавленных растворах, а для фенилаланина - в щелочных водных средах.

В четвертой главе «Разделение фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом» изучена возможность повышения эффективности разделения нейтральной аминокислоты и минерального электролита методом нейтрализационного диализа путем целенаправленного подбора ионообменных мембран.

В процессе нейтрализационного диализа смешанного раствора минеральной соли и фенилаланина ионы водорода переносятся из приемной секции с хлороводородной кислотой через катионообменную мембрану, обмениваясь с катионами натрия из секции деминерализации. Гидроксид-ионы переносятся из приемной секции с гидроксидом натрия через анионообменную мембрану, обмениваясь с хлорид-ионами секции деминерализации. Эти два процесса происходят одновременно и результатом является реакция нейтрализации и деминерализация исходного раствора. Изучение процесса разделения компонентов проводили сравнительным анализом экспериментальных данных

по переносу фенилаланина и хлорида натрия через ионообменные мембраны из смешанных эквимольных растворов (рис. 4).

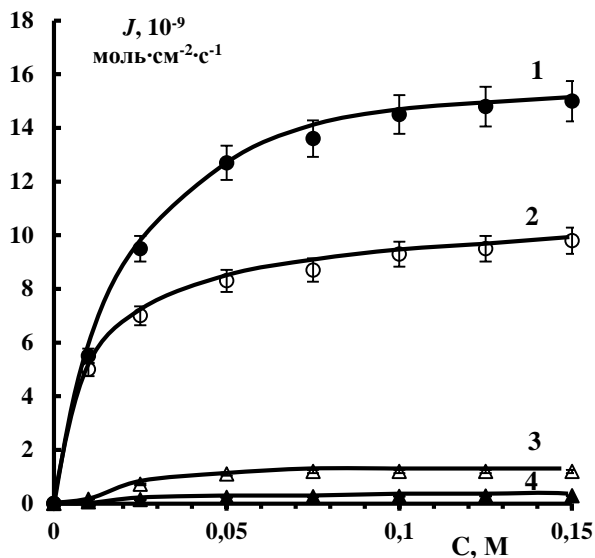


Рис. 4. Концентрационные зависимости потоков ионов натрия (1), хлорид-ионов (2) и фенилаланина (3, 4) через катионообменную (1, 4) СМН (65%) и анионообменную (2, 3) АМН (65%) мембраны при нейтрализационном диализе эквимольных смешанных растворов.

Потоки минеральных ионов через обе мембраны значительно превышали потоки аминокислоты во всем диапазоне исследуемых концентраций. Основной причиной является нахождение аминокислоты преимущественно в биполярной форме

вследствие нейтрального значения величины рН деминерализуемого раствора. Второй причиной является стерический фактор, а также возможные гидрофобные взаимодействия фенилаланина с матрицей ионообменника.

При изучении возможности интенсификации нейтрализационного диализа было установлено увеличение потоков как ионов натрия, так и фенилаланина с увеличением содержания сульфокатионообменной смолы в мембранах СМН (рис. 5).

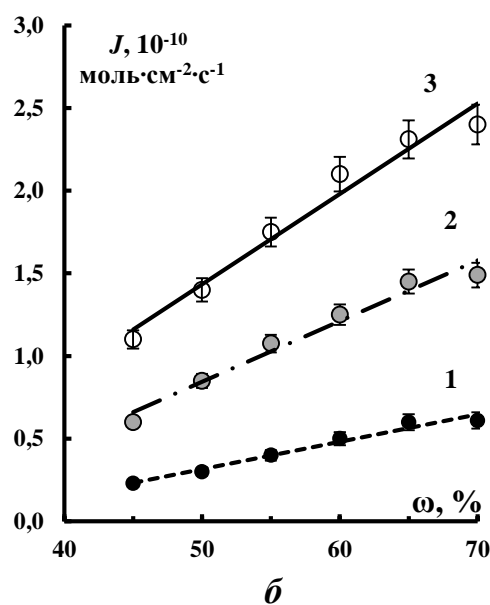
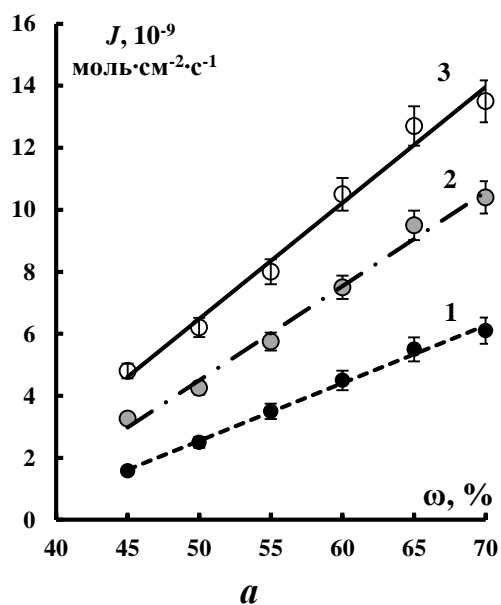


Рис. 5. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембранах СМН при нейтрализационном диализе смешанных растворов эквимольной концентрации 0.01 (1) 0.025 (2) и 0.05 (3) М.

При изменении массовой доли смолы от 45 до 70% показано увеличение потоков ионов натрия в 3-4 раза и фенилаланина в 2.5 раза, а разность величин рН деминерализуемого раствора на выходе и входе секции падает более, чем в два раза. Причиной роста переноса компонентов является увеличение полной обменной емкости и влагосодержания экспериментальных мембран с повышением массовой доли катионообменной смолы. Закисление раствора

способствует увеличению массопереноса фенилаланина через катионообменную мембрану (рис. 5б).

При нейтрализационном диализе потоки минерального электролита через мембраны превышали потоки аминокислоты на один–два порядка, что делает возможным их эффективное разделение за счет селективного извлечения минеральных ионов. Зависимость фактора разделения от массовой доли ионообменной смолы в мембране выявила большую эффективность процесса при содержании смолы 70% (рис. 6а).

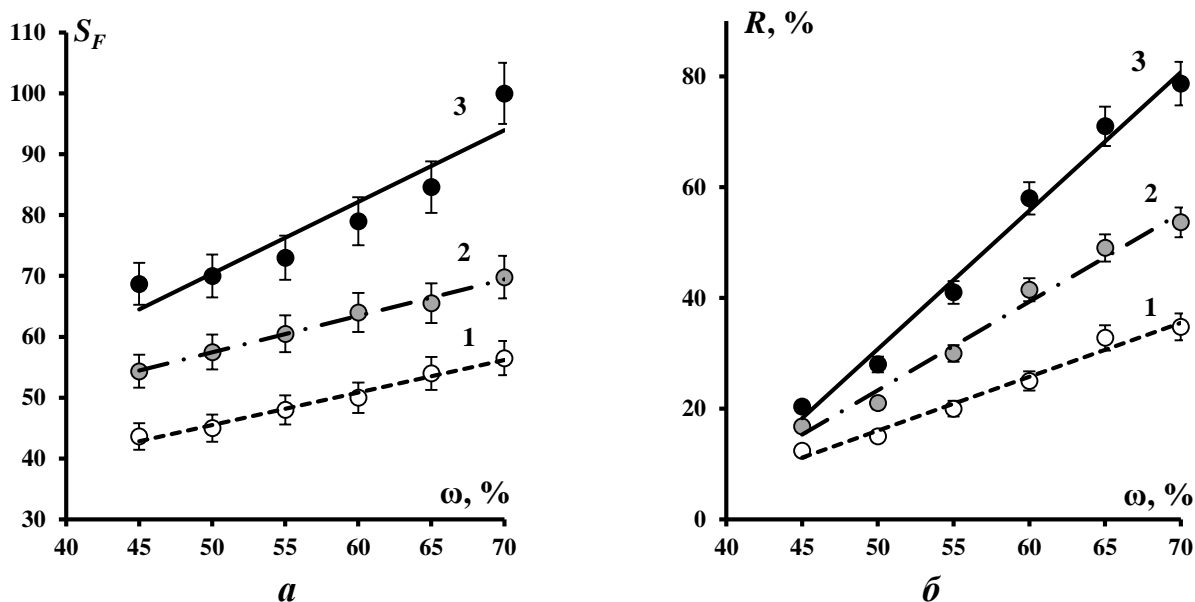


Рис. 6. Влияние массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембране СМН на фактор разделения (а) и степень выделения ионов натрия (б) при нейтрализационном диализе смешанного эквимолярного раствора концентрации 0.05(1), 0.025(2) и 0.01(3) М.

Степень извлечения ионов натрия максимальна в области разбавленных растворов и увеличивается с ростом содержания смолы в мембране (рис. 6б). При концентрации смешанного эквимолярного раствора 0.01 М с ростом содержания сульфокатионообменной смолы от 45 до 70% фактор разделения увеличивается в полтора раза, а степень извлечения ионов натрия в четыре раза.

Наиболее подходящим для разделения компонентов методом нейтрализационного диализа является диапазон величин рН от 4.5 до 8.0, соответствующий небольшим потерям аминокислоты из-за ее преимущественного нахождения в биполярной форме. С повышением массовой доли смолы в мембране и закислением деминерализуемого раствора величины потерь аминокислоты через катионообменную мембрану возрастают от 0.25 до 0.76 %. Следует отметить, что при использовании нейтрализационного диализа в качестве метода пробоподготовки данный выбор условий проведения процесса соответствует выделению аминокислоты в аналитической форме, наименее подходящей для последующего спектрофотометрического определения.

В пятой главе «Особенности электромембранного разделения нейтральной аминокислоты и минеральных ионов в смешанных водных растворах» изучены особенности переноса и механизмы транспорта минеральных компонентов и аминокислоты из индивидуальных и смешанных растворов через экспериментальные и промышленные ионообменные мембраны в широком диапазоне токов для повышения эффективности

использования электродиализа как метода их разделения с целью пробоподготовки.

Принципиальная возможность электромебранного разделения аминокислоты и минеральной соли определяется различной природой компонентов. На рис. 7. показано влияние плотности тока на транспортные характеристики экспериментальных сульфокатионообменных мембран при электродиализе смешанного раствора аминокислоты и минеральной соли.

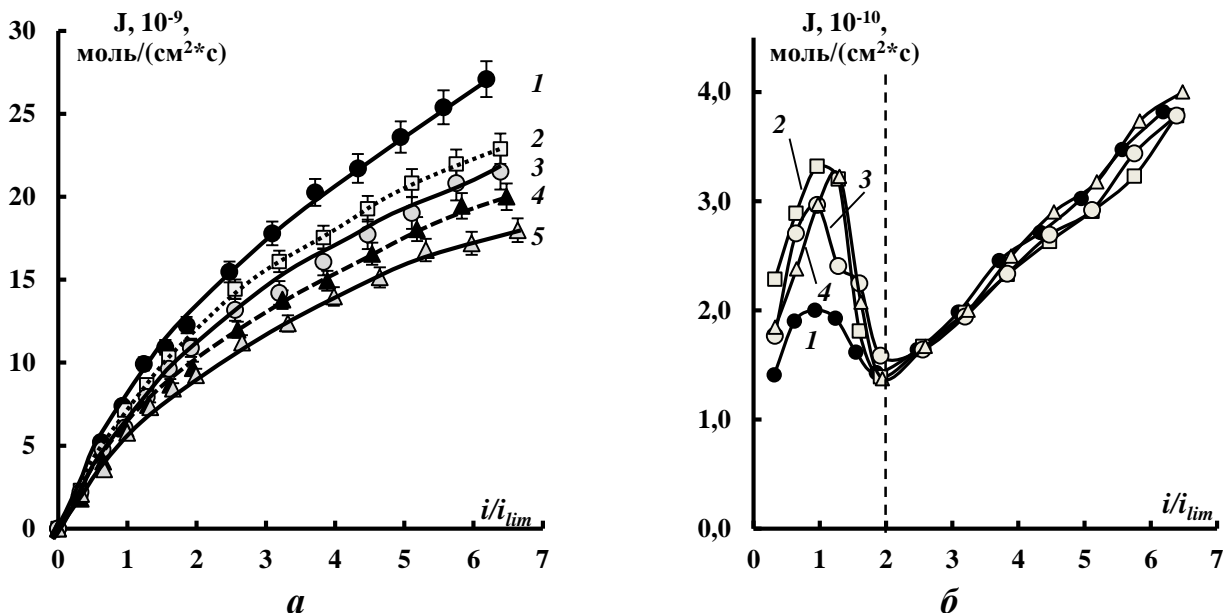


Рис. 7. Зависимости потоков ионов натрия (а) и фенилаланина (б) от безразмерной плотности тока через экспериментальные мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) % при электродиализе смешанного раствора Phe(0.05M) + NaCl (0.01M).

Потоки минерального иона возрастают с увеличением плотности тока. Потоки аминокислот через катионообменную мембрану имеют классическую для амфолита форму, отражающую наличие барьерного эффекта и эффекта облегченной электромиграции¹. Установлено, что для всех экспериментальных мембран зависимости фактора разделения от тока характеризуются экстремумами, приходящимися на интервал токов, превышающих величину предельного диффузионного тока i_{lim} в 2–3 раза (рис. 8а).

Выявлена линейная положительная корреляция между характеристиками процесса разделения (фактор разделения, степень извлечения, степень деминерализации) и массовой долей ионообменной смолы в мембране. Это позволяет прогнозировать эффективность разделения аминокислоты и минеральной соли в изученном диапазоне содержания ионообменной смолы в мембране. При степени поляризации электромебранной системы $i/i_{lim} = 2.6$ с ростом содержания катионообменной смолы в мембране от 45 до 70% установлено увеличение фактора разделения в 1.5 раза (рис. 8б). Степень деминерализации для мембраны с максимальным содержанием ионообменной смолы в этих условиях составляет 40–60 %. Следует отметить, что потери аминокислоты для всех исследуемых мембран в широком диапазоне токов составляют не более 1%.

¹ Shaposhnik V.A., Eliseeva T.V. //J. Membr. Sci. – 1999. – Vol. 161, №. 1-2. – P. 223-228.

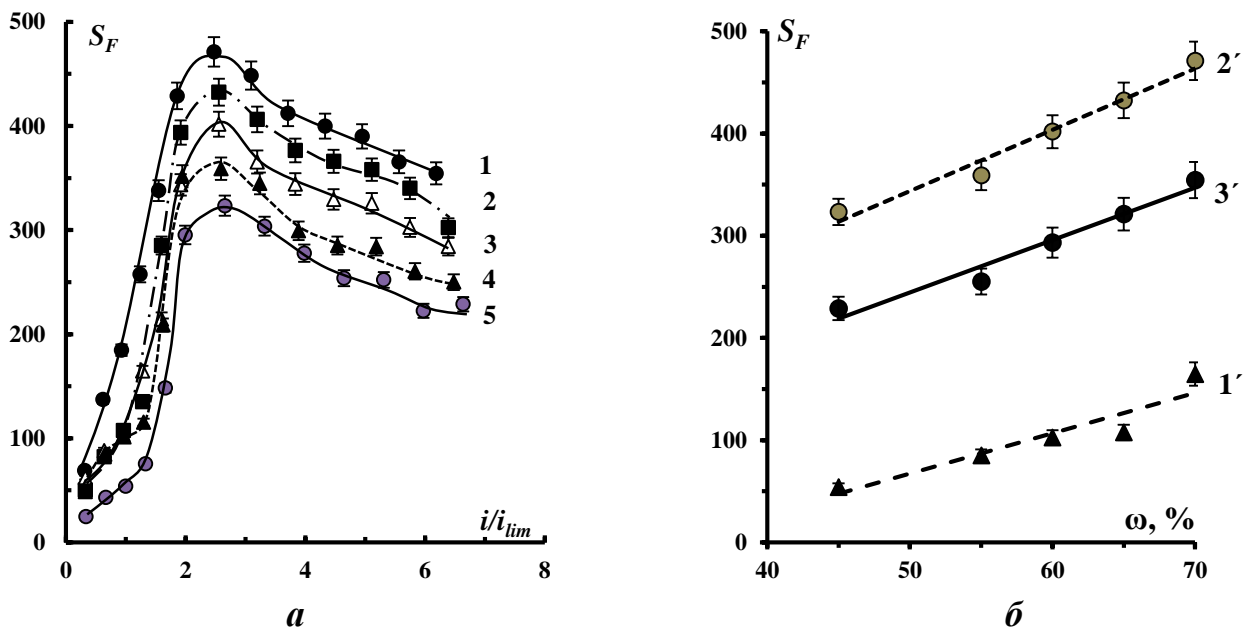


Рис. 8. Зависимость фактора разделения хлорида натрия и фенилаланина от безразмерной плотности тока (а) и массовой доли сульфокатионообменной смолы (б) при электродиализе смешанного раствора Phe (0.05 M) + NaCl (0.01 M) с мембранами, содержащими 70 (1), 65 (2), 60 (3), 55 (4) и 45 (5) % массовой доли смолы. Безразмерные плотности тока i/i_{lim} : 1.0 (1'), 2.6(2'), 6.2 (3').

Перенос аминокислоты через мембраны при электродиализе смешанного раствора фенилаланина и хлорида натрия является нежелательным, так как приводит к потере целевого продукта. Показано, что потери аминокислоты определяют два основных фактора: изменение рН раствора и развитие электроконвекции в процессе электродиализа. Вследствие гетеролитической реакции диссоциации воды повышение величины рН в растворе на межфазной границе с катионообменной мембраной и в объеме секции деминерализации (рис. 9а) приводит к резкому уменьшению концентрации катионов и биполярных ионов аминокислоты (рис. 9б) и ограничению ее трансмембранного переноса в диапазоне токов $1.0 < i/i_{lim} < 2.0$.

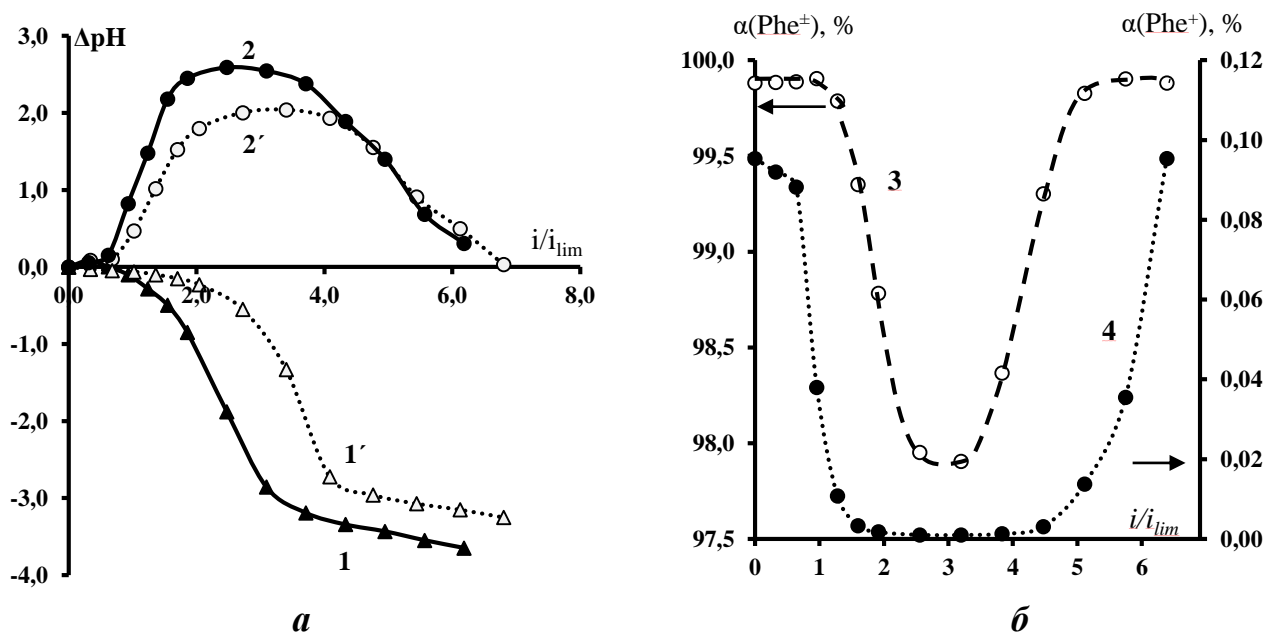


Рис. 9. Зависимость разности рН на выходе и входе секции концентрирования (1, 1') и секции деминерализации (2, 2') (а), расчетных величин доли биполярных ионов (3) и катионов (4) фенилаланина в деминерализуемом растворе (б) от безразмерной плотности тока при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Канал образован мембраной АМН (65%) и мембранами СМН (65%) (1, 2), СМН (45%) (1', 2').

Действие второго фактора заключается в развитии электроконвективных течений в растворе на границе с мембраной при сверхпредельных токовых режимах электродиализа. Прямым доказательством электроконвективного перемешивания раствора на границе с мембраной является нестационарный характер интерференционной картины (рис. 10а) и рост толщины области электроконвективной неустойчивости с увеличением плотности тока и содержания ионообменной смолы (рис. 10б, кривая 3). В рамках концепции фликкер-шумовой спектроскопии максимальное значение количественного параметра $n=3.0$ в спектре мощности шума (флуктуаций интерференционных полос) характеризует объемное турбулентное перемешивание раствора на межфазной границе мембраны с содержанием смолы 70% (рис. 10б, кривая 4).

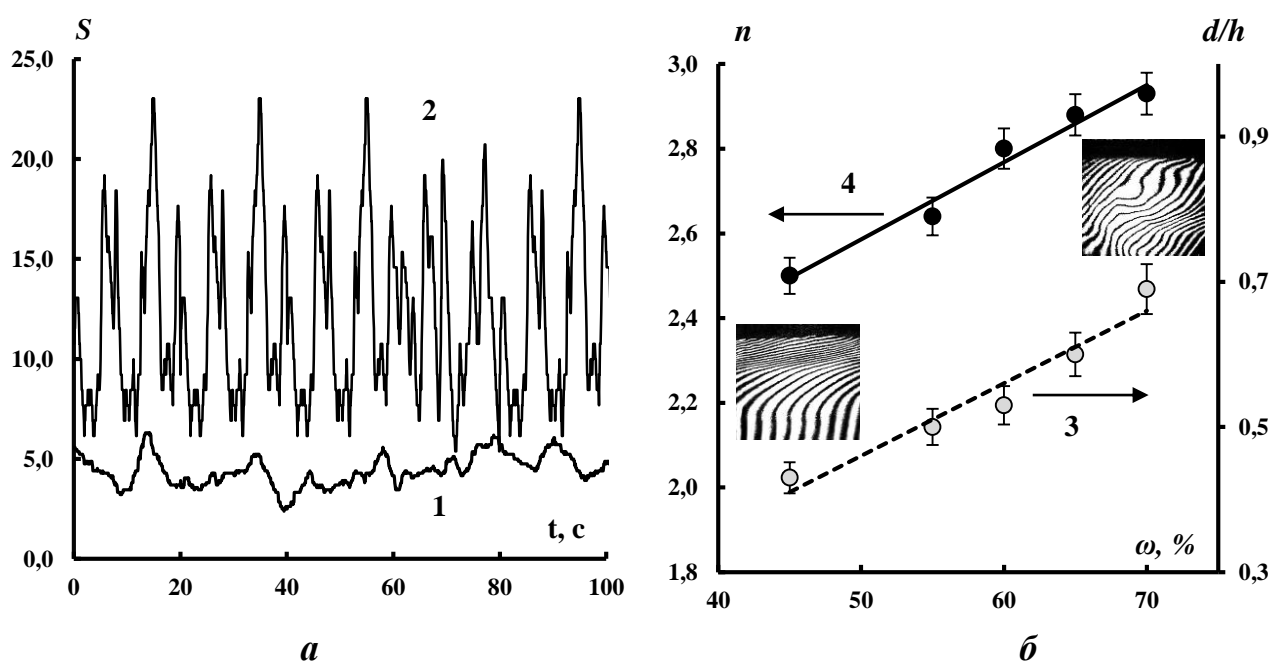


Рис. 10. Влияние массовой доли сульфокатионообменной смолы на кинетические зависимости флуктуаций интерференционных полос (а), величину параметра n спектра их мощности (4), толщину области конвективной неустойчивости (3) (б) у поверхности катионообменных мембран СМН при электродиализе смешанного раствора хлорида натрия и фенилаланина. Величина приведённого скачка потенциала $\Delta\varphi' = 1.7$ В. Массовая доля смолы в мембране 45(1) и 70(2) %.

Электроконвекция негативно влияет на процесс диссоциации воды и разрушает барьерное действие примембранных слоев раствора с высоким значением показателя рН. При токах $i/i_{lim} > 2.0$ электроконвективная доставка к катионообменной мембране свежих порций раствора из объема секции и продуктов гетеролитической реакции диссоциации воды от границы с анионообменной мембраной приводит к замедлению скорости роста рН, увеличению потерь фенилаланина и нивелированию их зависимости от доли смолы в мембране. Закисление деминерализуемого раствора при токах $i/i_{lim} > 4.0$ вызывают турбулентный характер электроконвективных течений и возрастание доли аминокислоты (рис. 9б), участвующей в переносе через мембрану.

Сравнением с промышленными образцами мембран установлены преимущества сульфокатионообменной мембраны СМН (70%) для электродиализного разделения фенилаланина и хлорида натрия, которые заключаются в достижении больших величин фактора разделения и степени деминерализации растворов при потерях целевого продукта не более 1%, сокращении энергозатрат и обеспечении на стадии пробоподготовки условий для высокочувствительного спектрофотометрического определения аминокислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов комплексного исследования разделения фенилаланина и хлорида натрия мембранными методами и совместного их определения спектроскопическими методами в разбавленных водных растворах произвольной кислотности сделаны следующие основные выводы:

1. Показано, что при варьировании кислотности среды аналитический сигнал и результаты определения фенилаланина значительно различаются вследствие нахождения аминокислоты в различных ионных формах, отличающихся величиной молярного коэффициента поглощения. Обоснован выбор аналитической формы аминокислоты в виде аниона для проведения спектрофотометрического анализа с максимальной чувствительностью и точностью. Установлено, что максимальная чувствительность определения фенилаланина падает в ряду $\epsilon(\text{Phe}^-) > \epsilon(\text{Phe}^+) > \epsilon(\text{Phe}^\pm)$ на 20%. Приведены регрессионные уравнения, позволяющие осуществить выбор аналитической длины волны при любой произвольной величине рН раствора.

2. Проверкой значимости разности между величинами коэффициентов чувствительности градуировочных графиков доказан статистически значимый характер влияния фенилаланина на определение натрия атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени в области разбавленных растворов. Основной причиной снижения фототока эмиссии щелочного металла в присутствии аминокислоты является повышение вязкости раствора, что приводит к понижению скорости распыления в анализаторе. Другая возможная причина обусловлена влиянием присутствия аминокислоты на процесс атомизации и увеличением размера частиц. Доказан систематический тип погрешности при определении натрия в присутствии фенилаланина, которая составила 10 и 20% при 0.01 и 0.10 мМ концентрации аминокислоты в эквимольном смешанном растворе, соответственно.

3. Установлено, что при нейтрализационном диализе большие величины фактора разделения компонентов и степени извлечения минеральных ионов при незначительных потерях фенилаланина реализуются за счет преимущественного нахождения аминокислоты в биполярной форме вследствие реакции нейтрализации в деминерализуемом растворе. Изменение содержания сульфокатионообменной смолы в составе мембраны от 45% до 70% приводит к росту массопереноса минеральных ионов вследствие увеличения ее полной обменной емкости и влагосодержания. Закисление смешанного раствора аминокислоты и соли с ростом массовой доли сульфокатионообменной смолы в мембране являлось причиной потерь

целевого продукта из-за усиления трансмембранного переноса фенилаланина в катионной форме.

4. При разделении фенилаланина и хлорида натрия методом электродиализа показано, что для всех образцов мембран с разным содержанием смолы зависимости фактора разделения от тока характеризуются экстремумами, приходящимися на интервал двух-трехкратного превышения величины предельного диффузионного тока. Установлено, что изменение содержания сульфокатионообменника в мембране от 45 до 70% позволяет увеличить скорость массопереноса минерального иона в полтора раза. При использовании мембраны с массовой долей сульфокатионообменной смолы 70% в интенсивных токовых режимах электродиализа показана возможность извлечения ионов электролита до 90% с потерями фенилаланина не более 1%.

5. Преимуществом разработанного способа определения аминокислоты без коррекции величины рН в растворах являются возможность повышения чувствительности и обеспечение относительной погрешности определения менее 3% при относительном стандартном отклонении 0.02-0.10. Предел обнаружения аминокислоты, рассчитанный по $3s$ -критерию, составляет $(1.4 - 1.6) \times 10^{-5}$ М. Диапазон определяемых содержаний фенилаланина находится в интервале $(0.5 - 5.3) \times 10^{-3}$ М. Показана эффективность предложенного способа для определения фенилаланина в образце препарата "L-Фенилаланин" (Protein company, Россия) методом добавок. Доказана возможность минимизации погрешности совместного определения аминокислоты и натрия при контроле содержания компонентов после разделения их смеси методами нейтрализационного диализа и электродиализа.

Перспективы дальнейшей разработки темы связаны с целенаправленным подбором мембран, характеризующихся необходимыми свойствами и поиском дополнительных эффектов (например, профилирование поверхности рекомендованных в работе мембран с максимальным содержанием ионообменной смолы), которые позволили бы увеличить эффективность и селективность мембранных методов выделения и очистки аминокислот.

Защелачивание деминерализуемых водно-солевых растворов нейтральных аминокислот в процессе электродиализа при использовании мембран с максимальным содержанием ионообменной смолы способствует увеличению точности спектрофотометрического определения аминокислоты, что позволяет предполагать расширение перспектив применения электродиализа как непрерывного метода разделения и пробоподготовки.

Список публикации по теме диссертационной работе:

1. Реологические и спектральные свойства водных растворов фенилаланина / Е. А. Голева, В. И. Васильева, Е. О. Абрамова, **А. М. Сауд** [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2018. – Т. 18, № 2. – С. 190–196.
2. **Saud A. M.** Features of sodium determination in dilute mixed solutions with phenylalanine by flame photometry / **A. M. Saud**, M. A. Smagin, V. I. Vasil'eva // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – Т. 86, № 1. – С. 13–18.
3. Выбор анионообменной мембраны при разделении фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом / **А. М. Сауд**, В. И. Васильева, Е. А. Голева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 6. – С. 749–759.
4. Васильева В. И. Влияние массовой доли ионообменной смолы в катионообменной мембране Ralex CM на деминерализацию водно-солевых растворов фенилаланина методом нейтрализационного диализа / В. И. Васильева, **А. М. Сауд**, Э. М. Акберова // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 2. – С. 110–118.
5. Васильева В. И. Разделение водно-солевых растворов фенилаланина электродиализом при использовании мембран с разной массовой долей сульфокатионообменной смолы / В. И. Васильева, **А. М. Сауд**, Э. М. Акберова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 4. – С. 498–509.
6. **Сауд А. М.** Спектральные свойства флуктуаций концентрационного поля при электромембранном разделении водно-солевого раствора аминокислоты / **А. М. Сауд** // Устойчивое развитие науки и образования. – 2022. – № 2 (65). – С. 61–65.
7. Разделение раствора смеси аминокислоты и глюкозы доннановским диализом с гетерогенной сульфокатионообменной мембраной / Е. А. Голева, М. А. Смагин, **А. М. Сауд**, В. И. Васильева // Фундаментальные проблемы Separation Science : 8-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов» : программа, тезисы докладов. – Москва, 2019. – С. 235–237.
8. Лазерно-интерферометрический анализ стационарной диффузии аминокислот и сахаров через гетерогенные ионообменные мембраны / В. И. Васильева, Э. М. Акберова, **А. М. Сауд** [и др.] // Мембраны-2019 : 16-я Всероссийская научная конференция (с международным участием) : сборник тезисов докладов. – Сочи, 2019. – С. 422–423.
9. Определение концентрации ионов натрия в смешанном растворе с аминокислотой методом эмиссионной фотометрии пламени / **А. М. Сауд**, Е. А. Голева, В. И. Васильева, М. С. Карпенко // III Всероссийская конференция по

аналитической спектроскопии с международным участием : материалы конференции (29 сентября–05 октября 2019 г.). – Краснодар, 2019. – С. 198.

10. Самоорганизация в растворе фенилаланина при диализе через сульфокатионообменную мембрану / В. И. Васильева, Е. А. Голева, Е. О. Абрамова, М. А. Смагин, **А. М. Сауд** // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2018 : материалы 8-й Всероссийской конференции, с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. – Воронеж, 2019. – С. 506–508.

11. Смагин М. А. Разделение фенилаланина и хлорида натрия нейтрализационным диализом / М. А. Смагин, **А. М. Сауд**, В. И. Васильева // ЛОМОНОСОВ-2020 : материалы Международного молодежного научного форума. – Москва, 2020. – Секция 39: Химия, подсекция 1: Физическая химия III. – 1 с. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_39_19553.htm.

12. **Сауд А. М.** Определение концентрации натрия в разбавленных смешанных растворах с фенилаланином атомно-эмиссионным методом фотометрии пламени / **А. М. Сауд**, М. А. Смагин, В. И. Васильева // ЛОМОНОСОВ-2020 : материалы Международного молодежного научного форума. – Москва, 2020. – Секция 39: Химия, подсекция 1: Аналитическая химия. – 1 с. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_39_19553.htm.

13. Кобец А. С. Особенности разделения фенилаланина и хлорида натрия в водных растворах электродиализом с экспериментальными сульфокатионообменными мембранами / А. С. Кобец, **А. М. Сауд**, В. И. Васильева // ЛОМОНОСОВ-2021 : материалы Международного молодежного научного форума. – Москва, 2021. – Секция 39: Химия, подсекция 1: Аналитическая химия. – 1 с. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_39_21986.htm.

14. **Сауд А. М.** Влияние pH на спектрофотометрическое определение фенилаланина в водном растворе / **А. М. Сауд**, В. И. Васильева // ЛОМОНОСОВ-2021 : материалы Международного молодежного научного форума. – Москва, 2021. – Секция 39: Химия, подсекция 1: Аналитическая химия. – 1 с. – URL: https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_39_21986.htm.

15. **Сауд А. М.** Разделение ароматической аминокислоты и минеральной соли методом электродиализа с экспериментальными ионообменными мембранами / **А. М. Сауд** // Студенческая наука как ресурс инновационного потенциала развития : 9-я Международная студенческая научная конференция : материалы и доклады. – Воронеж, 2021. – С. 111–114.

16. Васильева В.И. Электродиализное разделение смешанных растворов фенилаланина и хлорида натрия при использовании мембран с разной долей

ионообменника/ В. И. Васильева, **А. М. Сауд**, Э. М. Акберова // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2021 : материалы 9-й Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая (г. Воронеж, 4-7 октября 2021 г.). – Воронеж, 2021. – С. 526–529.

17. Влияние доли сульфокатионообменника в экспериментальных мембранах на массоперенос ионов соли в сверхпределных токовых режимах / В. И. Васильева, **А. М. Сауд**, Э. М. Акберова [и др.] // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : ФАГРАН-2021 : материалы 9-й Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая (г. Воронеж, 4-7 октября 2021 г.). – Воронеж, 2021. – С. 529–531.

18. Effect of surface morphology on current-voltage characteristics of new cation-exchange membranes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, **A. M. Saud** [et al.] // Ion transport in organic and inorganic membranes-2021 : Proceedings of International Conference (20-25 September 2021). – Sochi, 2021. – P. 22–24.

19. Separation of water-salt solutions of phenylalanine by electrodialysis using membranes with different resin content / V. I. Vasil'eva, **A. M. Saud**, E. M. Akberova [et al.] // Ion transport in organic and inorganic membranes-2021 : Proceedings of International Conference (20-25 September 2021). – Sochi, 2021. – P. 326–328.

Работы 1-5 опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертации.