

УДК 546.33+546.32]:541.32:548.56

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ НА АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ВОДОРОДА В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

И.Г.Герасимов,

НИИ медицинских проблем семьи ДонНМУ им. М. Горького, г. Донецк

Введение. Известно, что разные ионы оказывают различное влияние на состояние других веществ. В случае близких по природе ионов, например натрия (Na^+) и калия (K^+), такое влияние обусловлено, по-видимому, разной степенью их гидратации [1-4], а наличие Na^+ и/или K^+ в растворе, содержащем ионы водорода (H^+), может влиять на активности последних [5]. С другой стороны, измеряемая концентрация H^+ ($[\text{H}^+]$) зависит от метода измерения рН (индикаторного [6, 7], электрохимического [7] или ЯМР [8]) по причине того, что H^+ неоднородны по активности H^+ (a_{H^+}), то есть образуют соответствующий спектр [5]. Такое положение относится не только к H^+ и является общим свойством вещества. Спектр активности ионов (в частности, a_{H^+}) может играть роль в регулировании функционирования биологических систем [9, 10], влияя, например, на кинетику ферментативных реакций [11] и процессы жизнедеятельности клеток [12]. В подобных случаях важной характеристикой среды может оказаться не интегральная величина $[\text{H}^+]$ (рН), а параметры спектра a_{H^+} , подходы к оценке которой не разработаны. Целью работы: оценка параметров a_{H^+} и выявление влияния Na^+ и/или K^+ на параметры спектра a_{H^+} .

Материалы и методы исследования. Исследовали Na^+ - и K^+ -фосфатные буферы (ФБ) с разным рН (таблица.). состав ФБ III и ФБ IV подсказан содержанием катионов (в том числе H^+ , рН), как правило, имеющим место в крови во внеклеточной среде (ФБ III) и внутри клеток (ФБ IV) [13]. На основе ФБ готовили растворы индикаторов: фенолового красного, конго красного, фуксина основного, нейтрального красного (0,1 – 1 г/л). Регистрировали рН ФБ от момента погружения электродов до достижения равновесного значения рН (pH_∞) с помощью «рН-150» (электроды ЭСЛ-456-11 и ЭВЛ-1М4) в диапазоне температур (Т) 288 – 313 К. Оптическую плотность (D) растворов индикаторов в ФБ измеряли при Т = 293 ± 2 К на СФ-46 в области длин волн 250–620 нм. Площади электронных спектров поглощения рассчитывали по [14]. ЯМР ^1H спектры регистрировали на «Gemini-200» (Varian) с рабочей частотой 200 МГц (внутренний стандарт третбуанол, 1 %, d = 1,24 м. д.) при 293 К. Доверительный интервал среднего рассчитывали с доверительной вероятностью P = 0,95. Параметры кинетических уравнений находили, используя пакет «STATISTICA».

Таблица

Катионы, рН, T_{max} , k_1 и E^* фосфатных буферов

ФБ	Na^+ , мм/л	K^+ , мм/л	рН	T_{max} , К	$k_1 \times 10^{-3}$, с^{-1} , 310,5 К	E^* , кДж/моль при Т, К			
						288	310	310,5	313
I	172	–	7,2	318	12.6±1,2	4,81	77,8	89,0	204
II	–	172	7,2	317	10,0±1,1	5,02	99,4	116	310
III	168,7	3,3	7,2	343	16.2±1,5	25,3	81,0	83,4	100
IV	18,0	141	6,8	343	16,2 ±1,8	25,1	80,7	84,2	99,5

Результаты и обсуждение. Измерение рН электрохимически требует времени (t) для диффузии H^+ из раствора в мембрану измерительного электрода в обмен на K^+ , содержащиеся в стекле [5]. При этом в мембрану последовательно диффундируют H^+ с уменьшающейся a_{H^+} до установления в стекле равновесной $[\text{H}^+]$ ($[\text{H}^+]_\infty$), которой соответствует pH_∞ . Возникающая при измерении разность потенциалов зависит от a_{H^+}

и других ионов [15]. Поэтому в ФБ с одинаковым pH_{∞} и разными катионами времена и скорости (V) установления $[H^+]_{\infty}$ различны (рис. 1): в ФБ, содержащем Na^+ (ФБ I), t – меньше, а V – больше, чем в ФБ, содержащем K^+ (ФБ II).

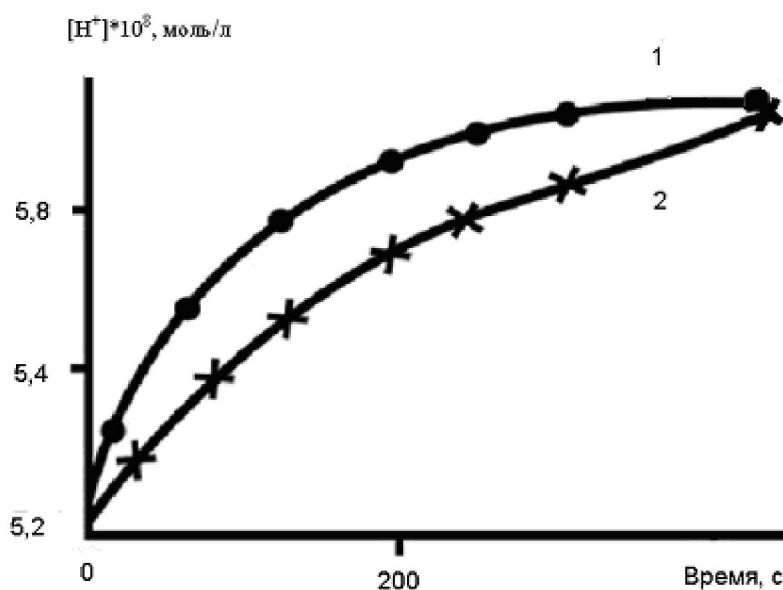


Рис. 1. Кинетика установления $[H^+]_{\infty}$ в ФБ I (1) и II (2) при $T = 291$ К

Кинетика процесса установления $[H^+]_{\infty}$ не подчиняется известному уравнению простой диффузии [16], и ее, как и кинетику диффузии Na^+ через клеточную мембрану [17], описали уравнением, аналогичным уравнению химической реакции первого порядка:

$$[H^+]_{\infty} - [H^+]_t = ([H^+]_{\infty} - [H^+]_0) \times \exp(-k_1 \times t), \quad (1)$$

где $[H^+]_0$ и $[H^+]_t - [H^+]_{\infty}$ при $t = 0$ и в момент времени t , соответственно, k_1 – константа скорости диффузии H^+ .

Нашли, коэффициенты корреляций зависимостей (1) $r = 0,96 - 0,99$ ($p < 0,05$), и установили, что в ФБ I и ФБ II в интервале $[H^+] = (5,6 - 7,1) \cdot 10^{-8}$ М/л (пределы погрешности измерения $pH = 7,2$) значения $[H^+]_{\infty}$ и $[H^+]_0$ коррелируют между собой ($r = 0,97 - 0,98$, $p < 0,05$) и связаны уравнением:

$$[H^+]_0 = A \times [H^+]_{\infty} + C, \quad (2)$$

где A и C – эмпирические константы.

Оказалось, что параметры $[H^+]_0$ и A не зависят от природы катиона, соответственно равны между собой в ФБ I и ФБ II и, вероятно, численно определяются характеристиками мембраны [18] (по такой причине их значения не приводятся). Независимость $[H^+]_0$ от катиона говорит о том, что в исследованных ФБ количество H^+ с относительно высокой a_{H^+} достаточно для их быстрой диффузии в мембрану, и этот процесс не фиксируется посредством использованного прибора. Напротив, величина C , как и k_1 (значения последней приведены в таблице), зависит от катиона, и оба эти параметра характеризуют спектр a_{H^+} . Для обсуждаемых показателей рассчитали отношения их значений, найденных в ФБ I и ФБ II, которые составили $C = 1,4 \pm 0,14$ и $k_1 = 1,3 \pm 0,12$ и в пределах погрешности оказались равны между собой ($p > 0,5$). Такое соотношение параметров a_{H^+} в зависимости от Na^+ или K^+ может быть необходимым для поддержания определенного pH при Na - K -обмене через полупроницаемую мембрану, например, клеточную.

Причина наблюдаемых различий параметров a_{H^+} , по-видимому, заключается в том, что в водных растворах Na^+ гидратирован в большей степени, чем K^+ [1 – 4]. Поэтому при прочих равных в присутствии Na^+ свободной (не участвующей в гидратации) воды меньше, а эффективная $[H^+]_{\infty}$ с более высокой a_{H^+} – больше, чем в присутствии K^+ . Число молекул воды, участвующих в гидратации иона, зависит от способа оценки [19], указывая на наличие в гидратной оболочке наличия молекул воды ближнего и дальних порядков. Известно, что в водных растворах H^+ находятся не в свободной форме, а образуют комплекс с молекулами воды в виде иона $H_5O_2^+$ [20]. Последние, так как ионы металлов заряжены положительно, могут принимать участие в их гидратации только на уровне порядков больше первого. Поскольку Na^+ гидратирован в большей степени, чем K^+ , $H_5O_2^+$ участвует в гидратации первого на

уровне более дальних порядков по сравнению со вторым. По такой причине, при электрохимическом измерении возможность диффундировать в мембрану измерительного электрода быстрее и в большем количестве появляется у H^+ из ФБ, содержащего Na^+ , по сравнению с H^+ из ФБ, содержащего K^+ . Еще одна причина различной a_{H^+} в присутствии Na^+ или K^+ может быть в том, что плотность заряда второго иона меньше, чем первого. В результате частичный отрицательный заряд молекул воды, обеспечивающий гидратацию, оказывается больше, а частичный отрицательный заряд, удерживающий H_+ в гидратах, – соответственно меньше в растворах с Na^+ по сравнению таковыми в растворах с K^+ . Последнее, в свою очередь, также способствует более высокой a_{H^+} в присутствии Na^+ , чем в присутствии K^+ .

На разную a_{H^+} в ФБ I и II указывают результаты, полученные методом ЯМР 1H . Значение химического сдвига частоты колебаний протона в ФБ с Na^+ составило $4,863 \pm 0,0064$ м. д. и отличалось ($p < 0,05$) от такового в ФБ с K^+ $4,844 \pm 0,0015$ м. д. Следовательно, в ФБ I величина a_{H^+} больше, чем в ФБ II.

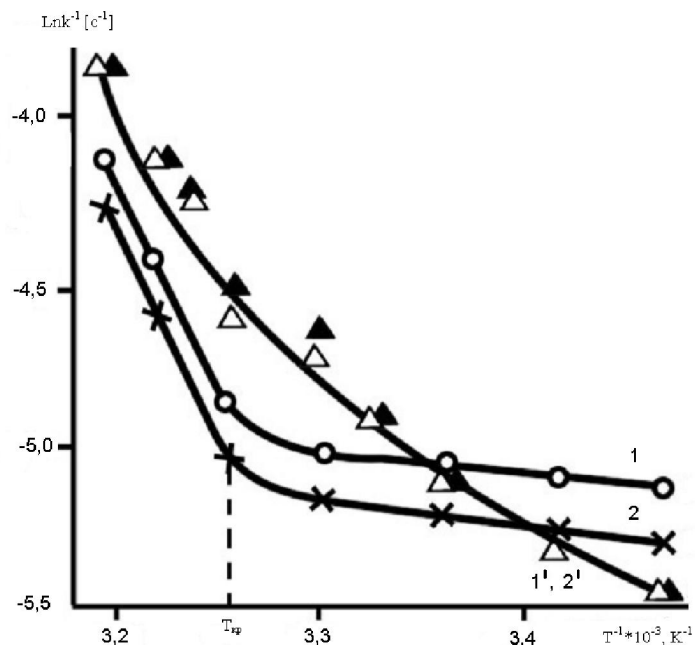


Рис. 2. Температурная зависимости k_1 в координатах уравнения Аррениуса: ФБ I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Скорость диффузии H^+ из ФБ возрастает с увеличением T . На рис. 2 представлена зависимость Lnk_1 ($1/T$). Видно, что в координатах Аррениуса отклонение от прямой начинается в области $T_{кр} = 308 - 313$ К, близкой к T теплокровных организмов ($35 - 40$ °С). Поскольку зависимость $k_1(T)$ неаррениусовская, ее описали уравнением, аналогичным уравнению температурной зависимости вязкости полимеров [21] и зависимости $pH(T)$ крови [22]:

$$Lnk_1 = Lnk_0 - V/(T - T_{max}), \quad (3)$$

Нашли значения параметров уравнения (3), используя которые рассчитали эффективную энергию активации (E^*) процесса установления $[H^+]_{\infty}$, по следующему уравнению (R – универсальная газовая постоянная) [21, 22]:

$$E^* = -R \cdot d(Lnk_1)/d(T^{-1}) = -R \cdot V \cdot T^2 / (T - T_{max})^2. \quad (4)$$

где $k_0 - k_1$ при $T \rightarrow \infty$, $1/V$ – температурный коэффициент k_1 , T_{max} – наибольшая T , при которой можно зафиксировать изменение $[H^+]$ использованным методом.

В исследованном диапазоне T для ФБ I и ФБ II значения E^* находятся в диапазоне $5 - 310$ кДж/моль (таблица), а при данной T величины E^* в пределах погрешности не зависят от природы катиона. Отклонение от прямой в координатах Аррениуса при уменьшении T происходит, вероятно, по причине гидратации Na^+ и K^+ [16]. С уменьшением T степень гидратации, очевидно, увеличивается нелинейно, и соответственно уменьшается k_1 . Данный факт может указывать на то, что способностью диффундировать в стекло электрода обладают преимущественно H^+ от $H_5O_2^+$, не входящих в состав гидратов, и число таких ионов увеличивается с ростом T . В пользу такого предположения свидетельствует близость значений E^* при относительно низких T значениям энергий водородной связи, а при относительно высоких T – значениям энергий активации процесса гидратации катионов [23].

При наличии в ФБ одновременно Na^+ и K^+ (ФБ III и ФБ IV), по сравнению с ФБ, содержащими только Na^+ или только K^+ (ФБ I и ФБ II), происходят качественные и количественные изменения: увеличиваются T_{max} и k_1 (таблица), тогда как температурный коэффициент $1/V$ уменьшается. Величины k_1 по мере снижения T приближаются к значениям, найденным в присутствии только одного из катионов так, что, начиная примерно с 15°C ($T = 288\text{ K}$), становятся меньше последних. Отклонение зависимости $E^*(T)$ от линейной наблюдается также в области $T_{\text{кр}} = 308 - 313\text{ K}$. При этом в области T , близкой к T теплокровных организмов, величина E^* возрастает до ~ 100 кДж/моль, а с уменьшением T понижается до величины ~ 25 кДж/моль (таблица). Кроме того, при всех T значения k_1 и E^* в ФБ III и ФБ IV равны между собой. Следовательно, по сравнению с ФБ I и ФБ II в ФБ III и ФБ IV, то есть в присутствии одновременно Na^+ и K^+ , диффузия H^+ облегчается. На это указывают уменьшение E^* в области относительно высоких T и равенство k_1 в ФБ III и ФБ IV (таблица). Полученные результаты могут свидетельствовать о том, что в ФБ, содержащих одновременно Na^+ и K^+ , гидратирующие их H_5O_2^+ , равномерно распределены между ионами. В подобных условиях отсутствует Na^+ (или K^+), гидратированный обособленно от K^+ (или Na^+).

Оказалось, что, несмотря на разный ионный состав и рН, при T , близкой к T теплокровных организмов, значения E^* для всех исследованных ФБ в пределах погрешности равны между собой ($p > 0,5$). Так, при 37°C (310 K) $E^* = 75 \pm 10$ кДж/моль, а при $37,5^\circ\text{C}$ ($310,5\text{ K}$) $E^* = 93 \pm 16$ кДж/моль. Полученные величины хорошо согласуются со значениями энергии активации обмена Na^+ и K^+ в эритроцитах ($50 - 90$ кДж/моль, $T = 297 - 312\text{ K}$) [24].

Известно, что Na^+ и K^+ в разной степени изменяют отношение коэффициентов активности двух форм индикатора и требуют солевой поправки при определении рН с их помощью [1]. Различное влияние Na^+ и K^+ на D растворов индикаторов объясняют смещением кислотно-основного равновесия. Однако влияние ионов может быть обусловлено различной степенью гидратации Na^+ и K^+ , что, в свою очередь оказывает влияние на a_{H^+} . На рис. 3 на примере конго красного приведены типичные спектры поглощения растворов индикаторов в ФБ в видимой области. Области спектров, соответствующие пикам поглощения связанной и несвязанной с H^+ формам, в ФБ I имеют большую максимальную D (D_{max}) и ширину на полувысоте, по сравнению с таковыми в ФБ II. Отношения площадей спектров растворов, содержащих Na^+ , к площадям спектров растворов, содержащих K^+ , для кислой и основной форм индикаторов составили $(1,2 \pm 0,13)$ и $(1,3 \pm 0,15)$, соответственно, и оказались равны в пределах погрешности их расчета. Поскольку полученные отношения одинаковы для разных индикаторов, а солевая поправка для них различна [1], то исключены влияние ионной силы на константу равновесия между двумя формами индикатора или катиона на хромофорную группу. Следовательно, имеет место влияние разной степени гидратации Na^+ и K^+ на a_{H^+} . Поэтому при одинаковом рН, определенном электрохимически, в присутствии Na^+ , который гидратирован в большей степени, индикатор имеет возможность связать больше H^+ , у которых a_{H^+} выше, чем в присутствии K^+ . Исходя из изложенного, параметры электронных спектров поглощения растворов, как и k_1 , S и E^* , являются проявлением распределения H^+ по a_{H^+} и могут служить их характеристиками.

Электронные спектры растворов индикаторов в ФБ, содержащих одновременно Na^+ и K^+ (ФБ III и ФБ IV), претерпевают количественные и качественные изменения по сравнению с ФБ, содержащими только Na^+ или только K^+ (соответственно ФБ I и ФБ II) (рис. 3). На рисунке приведены типичные спектры поглощения индикаторов в ФБ III и ФБ IV на примере конго красного. Как оказалось, во всех исследованных ФБ значения D при одной и той же длине волны и при одинаковых концентрациях одного и того же индикатора близки между собой. Поэтому для наглядности на рисунке представлены спектры при разных концентрациях конго красного в ФБ I и ФБ II ($0,14\text{ г/л}$) и в ФБ III и ФБ IV ($0,1\text{ г/л}$). Отношения площадей максимумов поглощения в ФБ III и ФБ IV для всех индикаторов в пределах погрешности равны и составляют $1,04 \pm 0,043$. Полученное число в определенной мере зависит от значений концентраций Na^+ , K^+ и H^+ . Однако принципиально то, что интегральные характеристики a_{H^+} , оцененные с помощью индикатора, в ФБ III и ФБ IV близки между собой, несмотря на существенное различие в значениях рН, измеренных электрохимически. В связи с тем, что при последнем методе измерения $[\text{H}^+]$ диффундируют из раствора, а при индикаторном – нет, полученный результат свидетельствует о следующем. При определенных соотношениях $[\text{Na}^+]$ и $[\text{K}^+]$ (таких, как в ФБ IV с наибольшей $[\text{H}^+]$) в растворе содержится больше H^+ , неспособных к диффузии, чем при других соотношениях ионов (таких, как, например, в ФБ III, имеющем меньшую $[\text{H}^+]$).

Качественные изменения спектров поглощения ФБ III и ФБ IV состоят в том, что в области D_{max} пиков кислой и щелочной форм величины D в случае ФБ III выше по сравнению с ФБ IV. Статистически, помимо известных причин, обуславливающих размытость электронных спектров [25], величина D в области D_{max} определяется концентрацией форм индикатора, связанных с H^+ , которые имеют

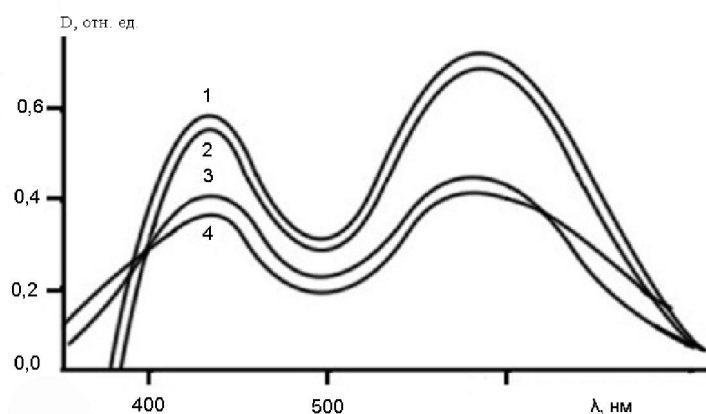


Рис. 3. Спектри розчинів конго червоного (0,1 мМ/л) в ФБ I (1) і II (2) (0,15 г/л) і в ФБ III (3) і IV (4)

середню a_{H^+} . В областях «хвостов» кислій і щелочної форм D визначається поглинанням індикатора, зв'язаного переважно з високо- і низкоактивними H^+ . Ці форми в разі ФБ III мають D вище по порівнянню з ФБ IV. На основі отриманих результатів, можна передбачити, що більш висока $[H^+]$ (більш низький рН, визначається електрохімічно) в ФБ III, по порівнянню ФБ IV, здійснюється за рахунок вирівнювання H^+ по a_{H^+} . Дійсно, спектр поглинання індикатора в ФБ IV характеризується меншою шириною на піввисоті, ніж спектр поглинання в ФБ III. Останнє вказує на більш високу однорідність H^+ в ФБ IV, і

це може мати значення для регулювання хімічних і біохімічних процесів в залежності від фізико-хімічних властивостей середовища, в тому числі зовнішньої і внутрішньої.

Обраховує увагу, що співвідношення k_1 , C і площей спектрів індикаторів для ФБ, що містять Na^+ , (ФБ I) і ФБ, що містять K^+ (ФБ II), в межах похибки збігаються з відповідним середнім значенням ($1,31 \pm 0,038$), отриманим при аналізі літературних даних про атомні і іонні розміри натрію і калію, термодинамічних і фізико-хімічних характеристик розчинів їх що містять, а також результатів, до яких призводить наявність тільки натрію або тільки калію в біологічних системах [26, 27]. Аналогічна закономірність виявлена і в результаті досліджень модельних систем для активностей ацетилхолінестерази [11] і нейтрофілів в реакції відновлення ими нітросинього тетраозоля [12].

Отже, електрохімічний і індикаторний методи дозволяють оцінити параметри розподілу a_{H^+} . Отримані результати свідчать про вплив супутніх іонів (в частині, Na^+ і K^+) на розподіл H^+ по a_{H^+} , причому a_{H^+} в досліджуваних ФБ, що містять Na^+ , приблизно в 1,3 вище, ніж в ФБ, що містять K^+ . Одночасна наявність Na^+ і K^+ в певних концентраціях призводить до якісних і кількісних змін параметрів спектра a_{H^+} . Таким чином, загальні фізико-хімічні закономірності можуть грати важливу регуляторну роль при протіканні різних процесів, в тому числі біохімічних.

Висновки. 1. Наявність в фосфатних буферах Na^+ , або K^+ , або Na^+ і K^+ по-різному впливає на кінетичні параметри встановлення рН, величину максимуму електронних спектрів розчинів індикаторів, зсув в спектрах ЯМР 1H розчинів, що обумовлено різною активністю в них H^+ .

2. В розчинах H^+ з різною активністю утворюють певний спектр, параметри якого можуть бути охарактеризовані за допомогою вказаних фізико-хімічних методів.

3. Співвідношення значень фізико-хімічних параметрів в розчинах, що містять Na^+ до таких в присутності K^+ , близькі до 1,3, що відповідає співвідношенню атомних, іонних і гідратованих іонних радіусів K^+ і Na^+ і співвідношенням фізико-хімічних параметрів розчинів і біологічних рідин, що містять Na^+ або K^+ . Наявність в розчинах одночасно Na^+ і K^+ призводить до якісних і кількісних змін.

РЕЗЮМЕ

Досліджені фосфатні буферні розчини (рН 6,8 – 7,2), що містять Na^+ і/або K^+ в співвідношеннях, які моделюють вміст крові. Розраховані константи швидкості дифузії H^+ в мембрану вимірювального електрода й ефективні енергії температурної активації процесу, а також (в присутності індикаторів) параметри спектрів поглинання у видимій області кислій та лужної форм; виміряне хімічне зсув частоти коливань протона. Показано, що отримані значення визначаються впливом Na^+ і K^+ на активність H^+ . Відношення параметрів в присутності Na^+ до таких в присутності K^+ близькі до 1,3. Остання величина відповідає відношенню атомних та іонних радіусів (у тому числі гідратованих) K^+ і Na^+ та відношенням фізико-хімічних параметрів розчинів і біологічних рідин, що містять Na^+ або K^+ . Наявність в розчинах одночасно Na^+ і K^+ призводить до якісних та кількісних змін виявлених закономірностей, можливі причини яких обговорюються.

SUMMARY

In phosphate buffer solutions (pH 6,8 – 7,2), containing Na^+ and/or K^+ in the parities, witch simulation structure of blood are investigated. Constants speed of diffusion H^+ in a membrane of a measuring electrode and effective energy of temperature activation of process, and also (in the presence of indicators) parameters spectrum of absorption in visible area of sour and alkaline forms are calculated; chemical shift of frequency fluctuations proton is measured. It is shown, that the received values are defined by influence Na^+ and K^+ on activity H^+ . Relations of parameters in the presence of Na^+ to that in the presence of K^+ are close to 1,3. Last quantity corresponds to the relation of nuclear and ionic radiuses (including hydrated) K^+ and Na^+ and to relations of physical and chemical parameters of solutions and the biological liquids containing Na^+ or K^+ . Presence in solutions simultaneously Na^+ and K^+ leads to qualitative and quantitative changes of the found out laws which possible reasons are discussed.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Антомонов Ю.Г. Биокрибернетика. Бионика / Ю.Г.Антомонов. – К.: Наук. думка, 1970. – С.150-155.
2. Баньяни Е. Кислотно-основные индикаторы / Е.Баньяни. Индикаторы. Т.1. – М.: Мир, 1976. – С.92-246.
3. Кузнецова Е.М. Теоретическое описание температурной зависимости предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в водных растворах / Е.М.Кузнецова // Журн. физ. химии. – 1999. – Т.73, № 12. – С.2280–2282.
4. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник / Под ред. Г.М.Полторацкого. – Л.: Химия, 1984. – 304 с.
5. Бейтс Р. Определение pH (теория и практика) / Бейтс Р. – Л.: Химия, 1972. – 398 с.
6. Wang Z.H. Comparison of DMO and flow cytometric methods for measuring intracellular pH and the effect of hyperthermia on the transmembrane pH gradient / Z.H.Wang, G.L.Chu, W.C.Hyun, H.A.Pershadsingh, M.J.Fulwyler, W.C.Dewey // Cytometry.1990. – V. 11, № 5. – P.617–623.
7. Hannan S.F. Intracellular pH of frog sartorius muscle / S.F.Hannan, P.M.Wiggins // Biochim. Biophys. Acta. – 1976. – V. 428, № 1. – P.205-222.
8. Griffith J.K. Distribution of intracellular pH in the rat brain cortex after global ischemia as measured by color film histophotometry of neutral red / J.K.Griffith, B.R.Cordisco, C.W.Lin, J.C.LaManna // Brain. Res. – 1992. – V. 573, №1. – P.1-7.
9. Герасимов И.Г. Подходы к оценке параметров спектра активности ионов водорода в биологических жидкостях I. Электрохимический метод / И.Г.Герасимов // Вестн. новых мед. технологий. – 2006. – Т.13, №1. – С.136-138.
10. Герасимов И.Г. Подходы к оценке параметров спектра активности ионов водорода в биологических жидкостях II. Спектрофотометрический метод / И.Г.Герасимов, А.В.Чугай // Вестн. новых мед. технологий. – 2006. – Т.13, № 3. – С.48-49.
11. Герасимов И.Г. Оптимизация условий определения холинэстеразы / И.Г.Герасимов // Клин. лаб. диагн. – 2004. – № 5. – С.35-38.
12. Герасимов И.Г. Особенности восстановления нитросинего тетразолия нейтрофилами человека. II. Влияние ионов натрия и калия / И.Г.Герасимов, Д.Ю.Игнатов // Цитология. – 2005. – Т.47, № 6. – С.554-558.
13. Певзнер Л. Основы биоэнергетики / Л.Певзнер. – М.: Мир, 1977. – 310 с.
14. Орнатский П.П. Теоретические основы информационно-измерительной техники / П.П. Орнатский. – К.: Вища школа, 1976. – 431 с.
15. Веренинов А.А. Транспорт ионов через клеточную мембрану / А.А.Веренинов. – Л.: Наука, 1978. – 286 с.
16. Семиохин И.А. Кинетика гомогенных химических реакций / И.А.Семиохин, Б.В.Страхов, А.И.Осипов. – М.: Изд-во Моск. ун-та., 1986. – 231 с.
17. Веренинов А.А. Механизмы проницаемости, возбуждения и повреждения клетки / А.А.Веренинов, Т.А.Виноградова. – Л.: Наука, 1969. – С.182-206.
18. Волошина О.С. Зависимость коэффициента диффузии от радиуса пор в процессе переноса хлорида натрия в мембранах из пористого стекла / О.С.Волошина, Т.М.Буркат, В.Н.Пак // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74, № 6. – С.1099-1102.
19. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов / Н.А. Измайлов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
20. Белл Р. Протон в химии / Р.Белл. – Мир, 1977. – 382 с.
21. Виноградов Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я.Малкин. – М.: Медицина, 1977. – 560 с.
22. Герасимов И.Г. Температурная зависимость pH крови / И.Г.Герасимов, Е.В.Самохина // Структура и свойства органических соединений. – Донецк, 1999. Т.2. – С.155-158.
23. Садовнича Л.П. Биофизическая химия / Л.П.Садовнича, В.Г.Хухрянский, А.Я.Цыганенко. – К.: Вища школа. – 1986. – 271 с.
24. Whittam R. Transport and diffusion in red blood cell / R. Whittam // Monogr. Physiol. Soc. London. – 1964. – V. 13, №1. – P. 1-228.
25. Драго Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – В 2-х тт. – Т.1. – М.: Мир, 1981. – 422 с.
26. Герасимов И.Г. О стехиометрии Na^+/K^+ -обмена / И.Г.Герасимов // Биофизика. – 2007. – Т. 52, №1. – С.69-74.
27. Герасимов И.Г. Почему клетки отдают предпочтение калию перед натрием: возможная причина альтернативного выбора / И.Г.Герасимов // Рос. Физиол. журн. им. И.М.Сеченова. – 2007, № 12. – С.1435-1436.

Поступила в редакцию 21.04.2010 г.