



УДК 544.723.23

Сорбция паров аммиака тонкими пленками специфических реагентов

Силина Ю.Е., Спиридонов Б.А., Горшунова В.П.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Кучменко Т.А., Умарханов Р.У.

Воронежская государственная технологическая академия, Воронеж

Поступила в редакцию 9.04.2010 г.

Аннотация

Изучены особенности сорбции паров аммиака в широком диапазоне концентраций пьезосенсорами и нанопористой алюминиевой матрицей, модифицированными хемосорбентами различной природы. Обсуждается алгоритм выбора реагентов, оптимальные условия формирования пленок, приводятся механизмы взаимодействий в системах сорбат-сорбент.

Ключевые слова: аммиак, хемосорбция, жидкий ионит, модификация, пьезокварцевые микровесы, нанопористый оксид алюминия

There are studied features of ammonia vapors sorption in a wide range of concentrations with use of piezosensors and nanoporous aluminum matrix modified by chemisorbents of different nature. Reagent selection algorithm, optimal conditions for the formation of films and mechanisms of interaction in sorbate-sorbent systems are also discussed.

Keywords: ammonia, chemisorption, liquid resin, modification, piezoquartz microweighing, nanoporous aluminum oxide

Введение

Аммиак относится к одним из наиболее распространенных и приоритетных загрязнителей воздушного бассейна крупных мегаполисов [1]. В связи с этим возникает необходимость мониторинга и оценки его содержания в воздухе в широком диапазоне концентраций. Изучению процессов его сорбции и определения различными тест-системами посвящено много работ, однако, детектирование аммиака в широком диапазоне концентраций затруднено [2].

Чаще всего для определения аммиака применяют портативные газоанализаторы и тест-устройства на основе индикаторных трубок, по изменению окраски которых определяют состав пробы воздуха [3]. Однако такой подход имеет целый ряд недостатков: многовариантность аналитического сигнала от внешних факторов, что негативно влияет на чувствительность определения, и, как следствие – обуславливают высокие погрешности.

Перспективным в этой области является разработка альтернативных устройств анализа воздуха, модифицированных ультрадисперсными пленками и проявляющих чувствительность к аммиаку в широком диапазоне концентраций.

Цель работы – изучение сорбции паров аммиака на уровне микро, мезо- и макроконцентраций на пленках специфических реагентов методами пьезокварцевого микровзвешивания и визуальной колориметрии тест-систем на основе нанопористого оксида алюминия.

Задачи исследования: выбор модификаторов и оптимизация условий формирования пленочных покрытий на поверхности пьезокварцевых резонаторов (ПКР) и в каналах нанопористого оксида алюминия (ПОА); изучение механизмов сорбционных взаимодействий в системах сорбат–сорбент; оценка чувствительности сформированных пленок и мешающего влияния сопутствующих сорбатов.

Эксперимент

Для синтеза пленок ПОА с высокоупорядоченной структурой пор диаметром 30–60 нм и глубиной каналов до 15 мкм применяли методику двухстадийного окисления [4,5]. Поверхность и профиль полученной наноструктурированной матрицы изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (GSM 63-80 LV).

Аналитическим сигналом модифицированной матрицы при детектировании паров аммиака предложено использовать изменение цвета (качественный сигнал), а также светлоту сканер-изображения (количественный сигнал, L, %), обработанного стандартной программой PhotoShop [6].

Тестирование покрытий электродов ПКР осуществляли в статическом режиме на анализаторе газов с методологией типа «электронный нос» «МАГ-8» (ООО «Сенсорные технологии», г. Воронеж) [7]. Аналитический сигнал метода – изменений частоты колебаний матрицы пьезокварцевых пластин с покрытиями (ΔF_c , Гц).

При выборе оптимальных модификаторов электродов ПКР для детектирования аммиака оценивали:

– величину аналитического сигнала при сорбции паров аммиака и воды ($\Delta F_c^{NH_3}$, $\Delta F_c^{H_2O}$, Гц);

– чувствительность микровзвешивания:

$$S = \Delta F_c / C,$$

где С – концентрация аммиака в газовой фазе, мг/м³;

– селективность (А, %):

$$A = \left(1 - \frac{\Delta F_c^{H_2O}}{\Delta F_c^{NH_3}}\right) \times 100\% ,$$

где $\Delta F_c^{H_2O}$ и $\Delta F_c^{NH_3}$ – аналитический сигнал сенсора, соответствующий сорбции паров воды и аммиака соответственно, Гц;

– устойчивость модификатора ($m_{пот}$ %) или относительную потерю массы пленки сорбента после 10 циклов сорбция-десорбция рассчитывали по уравнению:

$$m_{ном} = \frac{\Delta m}{m} \times 100\% ,$$

где Δm и m – уменьшение массы пленки после 10 циклов сорбция – десорбция и масса новой пленки, мкг.

Сорбционную емкость сенсора рассчитывали по уравнению:

$$a = \frac{\Delta F_c}{\Delta F_{пл}}$$

где $\Delta F_{пл}$ – изменение частоты колебаний ПКР после нанесения пленки (до сорбции).

Пленки на электродах ПКР формировали методом «статического испарения капли» (А) для фаз, наносимых из спиртовых или толуольных растворов и погружением в раствор (Б) - для воднорастворимых (т.к. краевой угол смачивания воды равен нулю и формирование равномерной пленки методом А невозможно) в диапазоне масс 15 – 35 мкг [7]. Характеристика наносимых фаз приведена в табл. 1.

Таблица 1. Модификаторы ПКР и ПОА для определения аммиака

Модификаторы	Аббревиатура	Растворители	Примечания
Бромфеноловый синий	БфС	этанол-вода	Хромогенный реагент на аммиак (наполнитель инд. трубок)
Бромтимоловый синий	БтС	этанол-вода	Хромогенный реагент на аммиак (наполнитель инд. трубок)
Смесь сульфосалициловой кислоты и хлорида железа (III) 1:1	СККс Fe ³⁺	вода	Качественная реакция на железо (III) в присутствии аммиака (переходом окраски в парах аммиака с розовой в желтую вследствие образования комплекса)
Смесь полистирола (ПС) с нитратом циркония (Zr ⁴⁺) (1:4)	ПС с Zr ⁴⁺	толуол (ПС) – вода (НЦ)	Специфичный реагент на ион NH ₄ ⁺ в методе пьезокварцевого микровзвешивания
Ацетилсульфо кислота	АСК	вода	Высокие кислотные свойства сульфогруппы
1,4 -амино, 2-нафтолсульфо кислота	НСК	вода	Высокие кислотные свойства сульфогруппы
Нитроцеллюлоза	Нсl	ацетон	Специфичный реагент на ион NH ₄ ⁺

Обсуждение результатов

При выборе пленочных покрытий для селективной сорбции аммиака руководствовались следующими требованиями: модификатор должен быть высокочувствительным, селективным, негигроскопичным, характеризоваться воспроизводимостью сорбционной поверхности и свойств, доступностью технологии нанесения на электроды ПКР и матрицу ПОА, табл. 1.

Ранее установлено, что выбор модификаторов на основании их избирательности и сорбционного сродства к определяемым соединениям по критериям газовой хроматографии для неподвижных фаз (НФ) – индексы Ковача, Мак-Рейнольдса, энергии Гиббса неприемлем для определения компонентов на уровне микроконцентраций с использованием химических сенсоров [8]. Для

определения аммиака на уровне его ПДК_{с.с.} и ниже необходимо применить системы с образованием комплексных соединений с реагентом, кислотно-основных, окислительно-восстановительных механизмов. Поэтому при выборе пленочных покрытий руководствовались прежде всего специфичностью пленок к сорбату [9].

В ходе эксперимента установлено, что наиболее предпочтительным модификатором для детектирования паров аммиака методом пьезокварцевого микровзвешивания является ASK, для которой $A = 96\%$ (рис. 1).

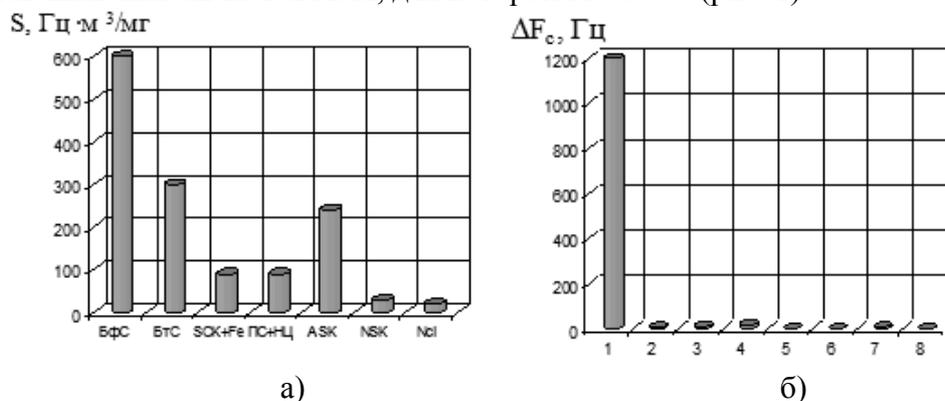


Рис. 1. Гистограммы чувствительности модификаторов ПКР к парам аммиака ($C_{\text{NH}_3} = 0,2 \text{ мг/м}^3$) (а) и сорбционной активности сенсора на основе ASK (масса пленки 42 мкг) к соединениям различных классов: 1 – аммиак, 2 – вода, 3 – этанол, 4 – анилин, 5 – ацетон, 6 – метилэтилкетон, 7 – фенол, 8 – сероводород (при концентрациях всех соединений на уровне ПДК_{с.с.}, мг/м^3) (б)

Пленки рН-индикаторов БТС и БФС, несмотря на высокую чувствительность ($S = 150 - 430 \text{ Гц} \cdot \text{м}^3/\text{мг}$; $S = 200 - 600 \text{ Гц} \cdot \text{м}^3/\text{мг}$) и селективность ($A = 92\%$ и $A = 96\%$ соответственно) микровзвешивания, не могут быть рекомендованы для модификации ПКР, т.к. аналитические сигналы сенсоров с ними мало воспроизводимы уже после первой сорбции, при больших концентрациях сорбата наблюдается перегрузка и срыв колебаний кварцевой пластины.

Высокая селективность и специфичность сенсора на основе ASK к парам аммиака (время сорбции составляет 2 – 4 с) объясняется высокими кислотными свойствами сульфогруппы, что обуславливает специфическое взаимодействие с образованием аммониевой соли кислоты, затем по карбоксильной и гидроксильной группам в соответствии с их pK_i . Многостадийный характер взаимодействия пленки ASK с парами аммиака подтверждает характер хроночастотограммы (рис. 2).

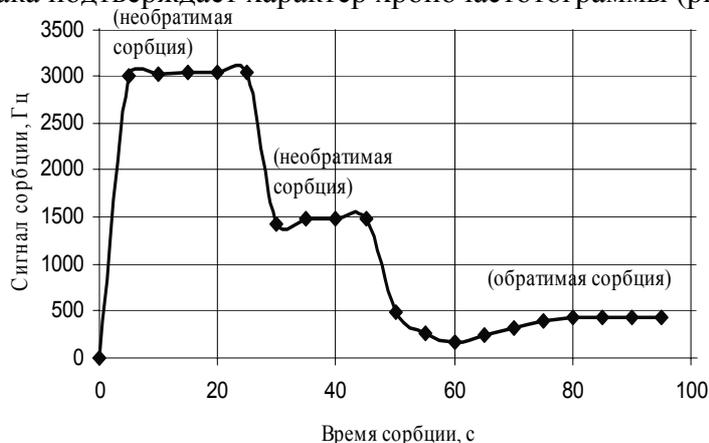
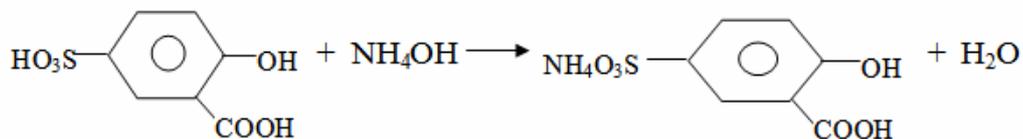


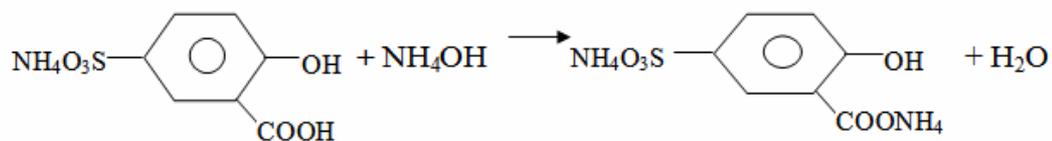
Рис. 2. Хроночастотограмма сорбции паров аммиака (1 мг/м^3) сенсором со свеженанесенной пленкой ASK ($m_{\text{пл.}} = 55 \text{ мкг}$)

Количественные и кинетические параметры сорбции паров аммиака на свеженанесенной и тренированной пленке ASK позволяет предположить следующую схему взаимодействий в системе по стадиям:

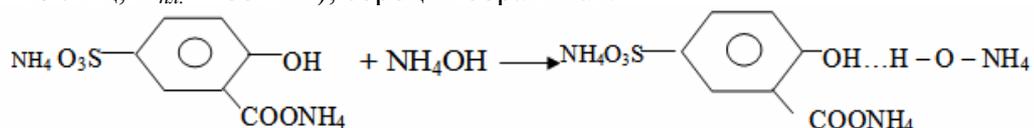
- 1-ая стадия – обусловлена хемосорбцией аммиака по сульфогруппе [$pKSO_3H < 1$]. Для нее характерна наибольшая чувствительность микровзвешивания (при $C_{NH_3} = 1 \text{ мг/м}^3$ $\Delta F_c = 1200 \text{ Гц}$; $m_{пл.} = 32 \text{ мкг}$); сорбция необратимая:



- 2-ая стадия – вызвана хемосорбцией по карбонильной группе, [$pKCOOH = 2,51$], наблюдается значительное снижение чувствительности микровзвешивания по сравнению с 1-ой стадией (при $C_{NH_3} = 1 \text{ мг/м}^3$ $\Delta F_c = 300 \text{ Гц}$; $m_{пл.} = 32,3 \text{ мкг}$); сорбция необратимая:



- 3-ая стадия – обусловлена образованием слабой водородной связи между гидроксигруппой ASK [$pKOH = 11,68$] и аммиаком [$pKNH_4OH = 4,75$]; дополнительное снижение чувствительности микровзвешивания (при $C_{NH_3} = 1 \text{ мг/м}^3$ $\Delta F_c = 200 - 190 \text{ Гц}$; $m_{пл.} = 33 \text{ мкг}$); сорбция обратимая:



После двух, -трехкратного тренинга свежеприготовленных пленок в парах аммиака, наблюдается необратимое увеличение массы покрытия с дальнейшим обратимым микровзвешивание паров сорбата на ней.

Следует отметить, что для пленки ASK характерно прямолинейное увеличение аналитического сигнала с возрастанием ее массы (рис. 3). Однако нанесение массы более 60 – 65 мкг вызывает срыв колебаний резонатора.

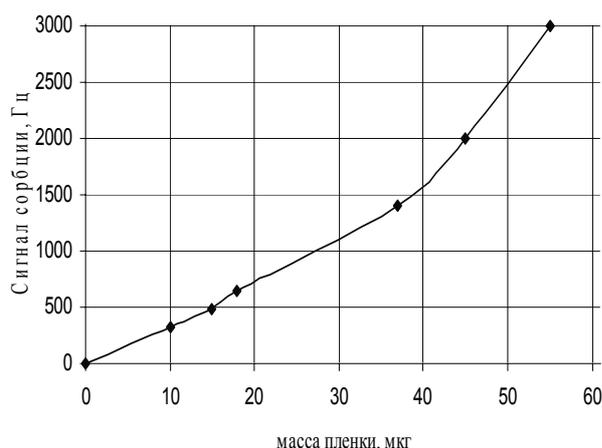


Рис. 3. Зависимость отклика сенсора со свежеприготовленной пленкой ASK от массы пленки при сорбции аммиака, $C_{NH_3} = 1 \text{ мг/м}^3$

Изучено мешающее влияние паров воды и ароматических нитропроизводных (на примере анилина) при сорбции аммиака пленкой ASK (табл. 2).

Таблица 2. Оценка мешающего влияния сопутствующих компонентов при сорбции аммиака на пленке ASK ($C_{\text{NH}_3} = 1 \text{ мг/м}^3$; $C_{\text{анилина}} = 0,5 \text{ мг/м}^3$, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 10 \text{ мг/м}^3$); $n = 7$, $P = 0,95$

Масса пленки ($m_{\text{пл}}$), мкг	Отклик сенсора, Гц*						
	NH_3	H_2O	Смесь NH_3 с H_2O	A^{**} , %	Анилин	Смесь NH_3 с H_2O и анилином	A^{**} , %
11.8	300	4	355	98.7	12	389	96.0
27.5	610	12	662	98.0	17	710	97.2
33.0	840	13	851	98.5	29	900	96.6
43.0	1300	15	1346	98.9	38	1402	97.1
55.0	1800	17	1851	99.0	44	2010	97.6

* - приведены отклики сенсора с «нетренированными» пленками в первые 5 с сорбции. ** - селективность микровзвешивания.

Как видно из данных табл. 2 присутствие в смеси паров воды, несмотря на концентрационное превосходство, мешающего влияния на сорбцию аммиака не оказывает. При сорбции трехкомпонентных смесей паров воды, анилина и аммиака в диапазоне $m_{\text{пл}} = 15 - 30$ мкг наблюдается синергизм, а при увеличении $m_{\text{пл}}$ до 30 – 55 мкг – аддитивность сигналов.

Изотерма сорбции аммиака пьезосенсором на основе ASK не относится к Ленгмюровскому типу, рис. 4.

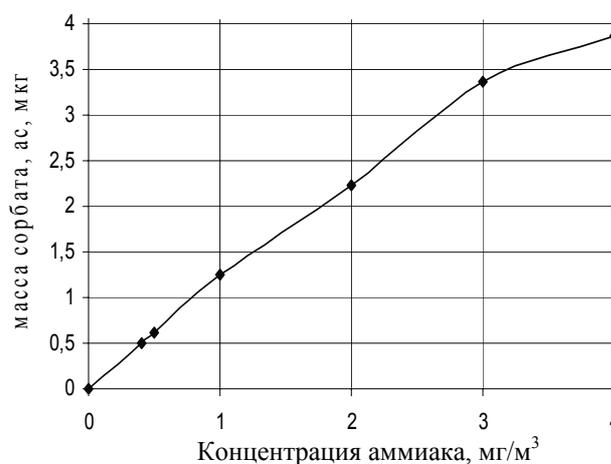


Рис. 4. Зависимость массы сорбата (a_c , мкг) от концентрации аммиака в газовой фазе ($m_{\text{пл}} = 42$ мкг)

Для проверки адекватности результатов сорбции аммиака пленкой ASK моделям Фрейндлиха или Ленгмюра, строили графики в линейных координатах $\lg a = f(\lg C_{\text{NH}_3})$ и $C/a = f(C_{\text{NH}_3})$. Установлено, что изотерма сорбции аммиака в интервале концентраций от 0,2 – 4 мг/м³ подчиняется уравнению Фрейндлиха (достоверность аппроксимации $R^2 = 0,9973$, для уравнения Ленгмюра $R^2 = 0,8374$).

Во всем исследуемом диапазоне концентраций молярное соотношение «пленка ASK – аммиак» составляет 17:1, что позволяет предположить мономолекулярную хемосорбцию в системе. Однако определение концентраций аммиака более 3 – 4 мг/м³ таким сенсором не представляется возможным из-за срыва автоколебаний резонатора.

Для решения задач детектирования паров аммиака в области средних и макроконцентраций применяли тест-системы с импрегнированными на носителе сорбентами. В качестве носителя модификаторов применяли ПОА. Микроструктурными исследованиями установлено, что сформированная матрица ПОА имеет высокоупорядоченную структуру с однородным гексагональным распределением пор по размерам в интервале 30 – 60 нм (рис. 5).

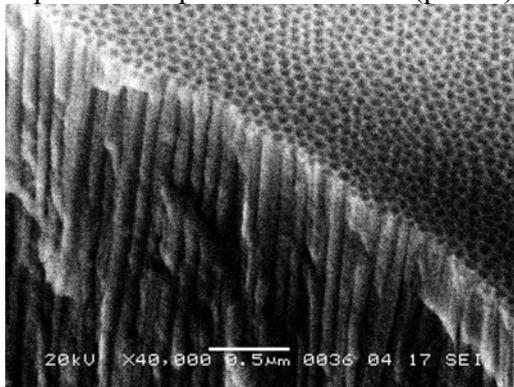


Рис. 5. Фотографии скола немодифицированной матрицы Al_2O_3 , полученной в оптимальных условиях синтеза; увеличение в $4 \cdot 10^4$ раз

Полученную нанопористую матрицу модифицировали раствором АСК, однако применение этой пленкой для модификации ПОА нецелесообразно, так как отсутствует хромофорная реакция на поверхности в парах аммиака, при этом пленка частично растворяется на стадии модификации и не удается получить каких-либо достоверных результатов. Импрегнирование матрицы смесью СКЖ с железом (Fe^{3+}) и NSK не сопровождается окрашиванием поверхности носителя и приростом массы, что связано с несоразмерной геометрией (конфигурацией) образующихся комплексов и диаметром каналов ПОА.

Видимое, но необратимое изменение окраски при сорбции паров аммиака модифицированной матрицей ПОА вызывают пленки БТС и БФС. Для многократного применения такой системы предварительно смешивали растворы БТС и БФС с метилоранжевым (МО) в массовом соотношении 1:1. Выбор МО связан с его присутствием в растворах большинства смешанных индикаторов (смесь Вант-Урка, Чута, Лангера), а также с тем, что в азокрасителях при поглощении света из видимого или ближнего УФ-спектра связь $-\text{N}=\text{N}-$ настолько ослабляется, что делает возможным поворот концевых групп вокруг этой связи, реализуя конфигурационную транс-цис-изомеризацию [9,10]. В этом случае при взаимодействии веществ с сульфоталеинами возможно образование нестабильных окрашенных комплексов, т.е. появление аналитической реакции.

Для сформированной на поверхности матрицы пленка из раствора БТС с МО характерен практически мгновенный обратимый переход окраски из золотистой в голубую (при сорбции аммиака) и в кирпично-красную (при сорбции кислотных газов). Такой эффект объясняется образованием комплекса рН-индикаторов, реагирующего с аммиаком по аналогии с жидким ионитом, при этом ПОА выполняет роль носителя ионита. На спектрах поглощения исходных и смешанных растворов индикаторов зафиксировано смещение максимума светопоглощения для смешанного раствора в коротковолновую область и отклонение от закона аддитивности: λ_{max} (МО) = 465 нм, λ_{max} (БТС) = 430 нм, λ_{max} (МО с БТС) = 450 нм.

При сорбции веществ модифицированным ПОА не происходит заметной потери массы пленки ($m_{\text{пот}}, \%$) даже после 100 последовательно проведенных циклов

сорбции-десорбции. Это связано с глубоким проникновением хромогенного реагента в каналы матрицы и уменьшением эффекта парофазного вымывания модификатора.

Установлено, что на результаты сорбции аммиака не влияет изменение относительной влажности воздуха, что объясняется высоким парциальным давлением аммиака и его конкурентном преимуществе при заполнении активных центров поверхности и каналов модифицированной матрицы ПОА.

Нанесение раствора смеси индикаторов БфС и МО не целесообразно из-за трудноразличимой глазом окраски в парах сорбатов: при $\text{pH} < 7$ – коричневая, $\text{pH} > 7$ – болотная, $\text{pH} = 7$ – коричнево-золотистая. Такой эффект связан с отсутствием комплексообразования при смешивании растворов и вызван аддитивной реакцией обоих индикаторов. Для этого раствора выполняется закон аддитивности светопоглощения, λ_{max} (МО) = 465 нм, λ_{max} (БфС) = 590 нм, $\lambda_{\text{max}1}$ (МО с БфС) = 465 нм, $\lambda_{\text{max}2}$ (МО с БфС) = 591 нм.

Определение интенсивности окраски и цвета модифицированной матрицы проводили относительно эталонного образца – модифицированной матрицы, выдержанной при $\text{pH} = 7$ и имеющее значение $L = 85 \pm 1$ %. Цветовое различие двух образцов вычисляли как разницу между значением светлоты эталона и исследуемого образца (ΔL).

С учетом полученных результатов относительную сорбционную емкость модифицированной матрицы, соответствующей максимальному количеству аммиака, который может адсорбироваться на пленке с определенной массой, вычисляли по уравнению:

$$a = \frac{\Delta L}{\Delta m_{\text{пл}} \cdot 100},$$

где ΔL – изменение светлоты каналов, %; $\Delta m_{\text{пл}}$ – прирост массы пленки, г.

Для системы сорбат-модифицированная матрица ПОА получена изотерма сорбции аммиака в оптимальных условиях, рис. 6.

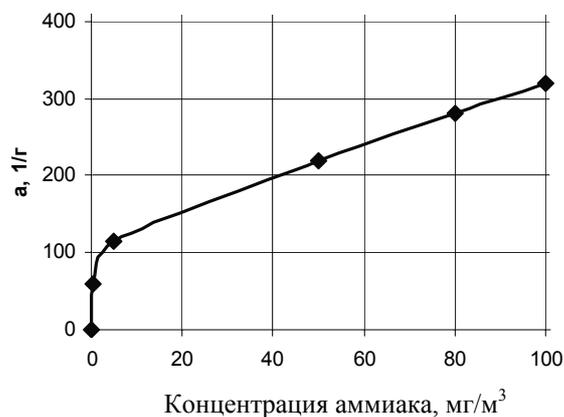


Рис. 6. Изотерма сорбции аммиака модифицированной матрицей ПОА

Изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра, для которого достоверность аппроксимации $R^2 = 0,9592$ в отличие от уравнения Фрейндлиха, для которого $R^2 = 0,8910$. Ее начальный участок значительно выгнут относительно оси концентраций, что свидетельствует о достаточно прочном связывании сорбата с пленкой модификатора, однако, динамические условия сорбции способствуют быстрой десорбции и восстановлению первоначального золотистого оттенка поверхности модифицированной матрицы (5–10 с). Для системы в зоне больших

концентраций аммиака характерна полимолекулярная адсорбция с капиллярной конденсацией [10].

Полученные результаты могут быть применены для разработки способов определения аммиака в воздухе в диапазоне концентраций от 0,2 мг/м³ до 100 мг/м³.

Сравнительная характеристика разработанных тест-способов определения аммиака в воздухе с использованием пьезовесов и тест-полосок приведена в табл. 3.

Таблица 3. Сравнительная характеристика разработанных способов детектирования аммиака в воздухе

Способ	Диапазон концентраций, мг/м ³	Регенерация поверхности пленки	Дополнительное оборудование	Метод пробоотбора	Автоматизация процесса	Мешающее влияние анализов
1. ПКР, модифицированный АСК	0,2 – 4	отсутствует	ячейка детектирования, частотомер	дискретная газовая экстракция	возможна	не обнаружено
2. ПОА, модифицированный смесью БтС с МО	2 – 100	возможно до 100 циклов сорбции-десорбции	отсутствует	Отсутствует	невозможна	Кислотные газы

Как видно из таблицы, каждый способ предназначен для решения различных аналитических задач, имеет свои ограничения и преимущества: модифицированный ПОА для экспресс-анализа; пьезокварцевое микровзвешивание для селективного определения микроконцентраций сорбата.

Работа выполнена по теме Рособразования (номер Госрегистрации 01200952213) и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Гос. Контракт ГОУ ВПО «ВГТА» №П2264 от 13.11.09).

Список литературы

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа – М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Золотов Ю.А. Средства химического анализа: какими они будут? // Журнал аналит. химии. 1997. Т. 52. № 10. С. 1013 – 1018.
3. Dun C.D.R., Blac M., Cowell D.C. Ammonia vapors in the mouth as a diagnostic marker for Helicobacter pylori infection: preliminary “proof of principle” pharmacological investigations // Br. J. Biomed. Sci. 2001. V. 58 (2). С. 66 – 75.
4. Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т. Исследование процесса анодирования при формировании наноструктуры оксида алюминия // Сб. трудов V Международного симпозиума «Прикладная синергетика в нанотехнологиях». Москва, 2008. С. 298 – 300.
5. Штерн Ю.И. Технологии получения и исследования пористости оксидных пленок на сплавах // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. 2007. С. 546 – 549.

6. Холин Ю.В., Никитина Н. А., Пантелеймонов А.В., Решетняк Е.А. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом. – Х.: Тимченко, 2008. 128 с.

7. Кучменко Т.А., Коренман Я.И., Кочетова Ж.Ю., Силина Ю.Е. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезосенсора // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866 – 873.

8. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микровзвешивания в аналитической химии. Воронеж: гос. технол. акад., 2001. 280 с.

9. Петрова С.С., Чичинадзе Н.М., Шавердова В.Г. Кинетика вейгерг-эффекта азокрасителей в полимерных матрицах с разной степенью активностью // Журн. технич. физики. 2005. Т. 75. № 2. С. 89 – 93.

10. Дерягин Б. В., Чураев В. М., Муллер В. М. Поверхностные силы. – М.: Наука, 1985.

Силина Юлия Евгеньевна – к.х.н., доцент кафедры ТО ГО ЧС ГОУ ВПО ВГТУ, Воронеж, тел. 8-4732-35-91-68

Спирidonov Борис Анатольевич – к.т.н., доцент кафедры ТО ГО ЧС ГОУ ВПО ВГТУ, Воронеж

Горшунова Валентина Павловна – к.х.н., доцент кафедры ТО ГО ЧС ГОУ ВПО ВГТУ, Воронеж

Кучменко Татьяна Анатольевна – д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической химии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж

Умарханов Руслан Умарханович – аспирант 1го года обучения, кафедры аналитической химии ГОУ ВПО «ВГТА», Воронеж

Silina Yuliya E. - candidate of chemical science, docent of the chair TO GO CHS GOU VPO Voronezh state technical university. Voronezh, e-mail: (mssila@yandex.ru)

Spiridonov Boris A. - candidate of technical science, docent of the chair TO GOCHS GOU VPO Voronezh state technical university. Voronezh

Gorshunova Valentina P. - candidate of chemical science, docent of the chair TO GO CHS GOU VPO Voronezh state technical university, Voronezh

Kuchmenko Tatiana A. - Doctor of chemical science, head of chair of analytical chemistry GO VPO Voronezh state technological academy; Voronezh

Umarhanov Ruslan U. - 1st year graduate student training, the department of analytical chemistry GO VPO Voronezh state technological academy, Voronezh