



УДК 543.8

Применение хромато-распределительного метода для определения молекулярной массы и температуры кипения неизвестных компонентов смеси

Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Платонов И.А., Никитченко Н.В.

Самарский государственный университет, Самара

Поступила в редакцию 1.06.2010 г.

Аннотация

Предложен способ газохроматографического определения молекулярной массы и нормальной температуры кипения компонентов смеси органических соединений, основанный на информации о величинах индексов удерживания при программировании температуры и констант распределения в системе «гексан-ацетонитрил», определенных на капиллярной колонке со стандартной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой.

Ключевые слова: газовая хроматография, программирование температуры, индексы удерживания, хромато-распределительный метод, система гексан-ацетонитрил, неизвестные компоненты, молекулярная масса, температура кипения, идентификация

The gas chromatography method for definition of molecular weight and normal temperature of boiling of components in organic mixtures is developed. This method is based on retention indexes at programming of temperature and distribution constants in system "hexane - acetonitrile", which are defined on a capillary column with polydimethylsiloxane stationary phase.

Keywords: gas chromatography, temperature programming, retention indexes, hromato-distributed method, system "hexane - acetonitrile", unknown components, molecular weight, temperature of boiling, identification

Введение

Известно, что газовая хроматография (ГХ) является эффективным методом разделения смеси веществ, особенно при применении высокоэффективных капиллярных колонок [1-4]. Однако объем информации, содержащийся в хроматограмме, незначителен. Из нее только видно, что разделенная на колонке смесь веществ на хроматограмме проявляется в виде пиков различной высоты с определенным временем удерживания. Идентификацию компонентов смеси осуществляют с помощью дополнительной газохроматографической информации, например, на основании индексов удерживания, в том числе на неподвижных фазах различной полярности, или индексов чувствительности к анализируемым веществам двух наиболее распространенных детекторов (пламенно-ионизационного, ПИД, и детектора по теплопроводности, ДТП). Используют также гибридные методы, сочетающие ГХ и спектральные методы детектирования, например, масс-

спектрометрию (МС) или ИК-спектроскопию. Однако высокоинформативные способы идентификации методами ГХ-МС и ГХ-ИК не всегда доступны в практике работы аналитических лабораторий, поэтому разработка простых и надежных способов ГХ идентификации веществ по-прежнему является актуальной задачей.

Ранее в наших работах было показано, что использование комплексной ГХ информации по индексам удерживания сорбатов на насадочных колонках в изотермических условиях и чувствительности к ним двух детекторов (ПВД и ДТД) позволяет получить дополнительные характеристики для идентификации. К таким характеристикам относятся индексы чувствительности детекторов к анализируемым веществам ($J_i^{ДТД}, J_i^{ПВД}$), индексы молекулярной массы и температуры кипения ($J_{M_i}, J_{T_{b,i}}$), а также рассчитанные на их основе величины молекулярной массы M_i и температуры кипения $T_{b,i}$ [5-10].

Настоящая работа является продолжением этих исследований, в которой вместо величин $J_i^{ДТД}$ и $J_i^{ПВД}$ используются экспериментальные данные о константах распределения $K_{c,i}$ компонентов смеси в двухфазной системе «гексан-ацетонитрил» и их индексах удерживания при программировании температуры I_i^T , полученных при использовании капиллярной колонки со стандартной неполярной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Преимущества использования системы «гексан-ацетонитрил» при осуществлении хромато-распределительного метода [11] для групповой и индивидуальной идентификации показаны в работе И.Г. Зенкевича и А.В. Васильева [12]. Необходимость привлечения данных о величинах $K_{c,i}$ вместо информации о $J_i^{ДТД}$ и $J_i^{ПВД}$ вызвана тем, что большинство ГХ анализов в настоящее время проводится с использованием высокоэффективных капиллярных колонок в режиме программирования температуры и с применением малоинерционного и высокочувствительного к органическим соединениям пламенно-ионизационного детектора. Известно, что детекторы по теплопроводности не могут использоваться с капиллярными колонками из-за большой инерционности [13].

Так как для получения исходных экспериментальных данных ($I_i^T, K_{c,i}$) используется одна и та же колонка, то это повышает точность определения M_i и $T_{b,i}$.

Эксперимент

Эксперименты проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором. Использовали капиллярную колонку (30м×0,32мм×0,5мкм) VF-1 («Varian», США) со стандартной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Газ-носитель – азот. Его объемная скорость на выходе колонки 1,0 см³/мин. Избыточное давление на входе в колонку $\Delta P = 36$ кПа.

Объектами исследования являлись 19 органических соединений, принадлежащих к разным классам (таблица 1), смесь стандартных *n*-алканов (от гексана до эйкозана), а также паровая фаза растительного сырья (плодов расторопши). Квалификация использованных стандартных сорбатов не ниже х.ч. Готовили модельные смеси, содержащие 5-7 стандартных сорбатов. Компоненты смеси подбирали так, чтобы на хроматограмме не получались перекрытые пики. Для

анализа равновесной паровой фазы растительное сырьё помещали в герметичный сосуд и выдерживали при температуре 60°C в течение 30-40 мин. Объем вводимой в хроматограф жидкой пробы 0,5 - 1 мкл, объем пробы при анализе паровой фазы 2,0 мл. Ввод пробы осуществляли с делением потока (1:100). Использовали ступенчато-линейный режим программирования температуры: 60°C (6 мин), линейное программирование (5°C/мин) в интервале 60-220°C.

По результатам ГХ эксперимента рассчитывали индексы удерживания сорбатов при программировании температуры колонки [14]:

$$I_i^T = 100 \cdot \left[z + \frac{t_{R,i} - t_{R,z}}{t_{R,(z+1)} - t_{R,z}} \right] \quad (1)$$

где $t_{R,i}, t_{R,z}, t_{R,(z+1)}$ - времена удерживания i -го исследуемого вещества, а также n - алканов с числом углеродных атомов в молекулах z и $z+1$ соответственно.

Для определения констант распределения $K_{c,i}$ компонентов модельной смеси и компонентов паровой фазы в закрытый сосуд помещали 1,0 см³ n -гексана и 1,0 см³ ацетонитрила, предварительно осушенного молекулярным ситом КА. В полученную двухфазную систему вводили жидкую модельную смесь в количестве 50 мкл или паровую фазу в количестве 10 мл. Полученную смесь встряхивали в течение нескольких минут при комнатной температуре (20°C). После расслоения из каждого слоя отбирали 0,5 см³ раствора и помещали в отдельный сосуд. Для ГХ определения концентраций компонентов отбирали пробы объемом 1-2 мкл.

Константы распределения определяли по уравнению:

$$K_{c,i} = \frac{A_{i,gc}/A_{gc}}{A_{i,an}/A_{an}}, \quad (2)$$

где $A_{i,gc}/A_{gc}$ и $A_{i,an}/A_{an}$ - относительные значения площадей i -х пиков на хроматограмме, A_{gc} и A_{an} - площади пиков растворителей (гексана и ацетонитрила).

Использование относительных площадей пиков вместо абсолютных позволило повысить точность определения $K_{c,i}$ за счет уменьшения влияния объема пробы при анализе гексанового и ацетонитрильного слоёв.

С использованием полученных экспериментальных данных ($I_i^T, K_{c,i}$) рассчитывали j -фактор, характеризующий групповую принадлежность i -го компонента смеси по уравнению, приведённому в работе [12]:

$$j_i = bI_i^T - \lg K_{c,i}, \quad (3)$$

где b - коэффициент, пропорциональный разности свободных энергий сольватации метиленового фрагмента в двух фазах, причем для системы «гексан - ацетонитрил» $b=10^{-3}$ [12].

Для определения индексов молекулярной массы M_i и температуры кипения $T_{b,i}$ использовали корреляционные уравнения, аналогичные приведённым в наших работах [8-10], заменив в них информацию об индексах чувствительности детекторов $J_i^{ДПД}$ и $J_i^{ПД}$ на значение j -фактора из уравнения (3).

На основании анализа массива данных для 500 соединений, принадлежащих сорока трём гомологическим рядам, установлено, что в зависимости от величины j -фактора индексы J_{M_i} и $J_{T_{b,i}}$ рассчитываются по следующим уравнениям:

$$J_{M_i} = \frac{I_i^T}{100}, \quad (4)$$

если величина j -фактора изменяется от 0,5 до +0,15;

$$J_{M_i} = \frac{I_i^T}{100} - 1, \quad (5)$$

при величине j -фактора выше 0,15;

$$J_{T_{b,i}} = \frac{I_i^T}{100} - 0,7 \left(\lg \frac{I_i^T}{100 \cdot J_{M_i}} \right) \cdot J_{M_i}, \quad (6)$$

при значениях j -фактора от -0,5 до +0,75;

$$J_{T_{b,i}} = \frac{I_i^T}{100} + 0,7 \left(\lg \frac{I_i^T}{100 \cdot J_{M_i}} \right) \cdot J_{M_i}, \quad (7)$$

при величине j -фактора свыше 0,75.

Молекулярную массу и температуру кипения рассчитывали по уравнениям, приведенным в [9, 10]:

$$M_i = 14 \cdot J_{M_i} + 2 \quad (8)$$

$$\lg T_{b,i} = 0,5836 \lg J_{T_{b,i}} - 0,0034 J_{T_{b,i}} + 2,1005 \quad (9)$$

Оценку правильности определения M_i и $T_{b,i}$ проводили с использованием экспериментально определенных и справочных данных для компонентов модельной смеси:

$$\delta_M = \frac{M_i - M_{cnp}}{M_{cnp}} \cdot 100 \quad (10)$$

$$\delta_{T_b} = \frac{T_{b,i} - T_{b,cnp}}{T_{b,cnp}} \cdot 100 \quad (11)$$

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены экспериментальные значения индексов удерживания I_i^T при программировании температуры (60-220°C, 5°C/мин) для 19 органических соединений, их константы распределения $K_{c,i}$ в системе «гексан - ацетонитрил», определённые с использованием капиллярной колонки VF-1 («Varian», США) со стандартной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой. Там же представлены расчетные значения j -факторов (уравнение 3), а также молекулярных масс M_i и температур кипения $T_{b,i}$ (уравнения 8 и 9). Значения I_i^T исследованных соединений оказались сопоставимыми с изотермическими индексами I_x , приведёнными в известной работе [15] для колонки с SE-30. Различие между I_i^T и I_x уменьшалось при приведении величины I_i^T к среднему значению в интервале температур, соответствующем температурам выхода алканов с числом углеродных атомов z и $(z+1)$, между которыми из колонки элюируется i -ый сорбат. Величина $K_{c,i}$ отражает способность к перераспределению в органический слой из полярного растворителя (ацетонитрила), поэтому она закономерно уменьшается при переходе от неполярных соединений к полярным. Экспериментально найденные значения j -

фактора изменяются от -0,41 (*n*-нонан) до +1,69 (деканол-1) и их величины практически совпадают с представленными в работе [12] при использовании системы «гексан-ацетонитрил» и колонки со стандартной неподвижной фазой SE-30.

Таблица 1. Индексы удерживания I_i^T , константы распределения $K_{c,i}$ в системе «гексан-ацетонитрил», величины *j*-фактора, молекулярной массы M_i и температуры кипения $T_{b,i}$ исследованных соединений

№ п/п	Исследуемое вещество	Экспериментальные значения					Справочные данные [16]		Правильность измерения	
		I_i^T	$K_{c,i}$	j_i	M_i	$T_{b,i}$ (°C)	M_i	$T_{b,i}$ (°C)	δ_M	δ_{T_b}
1	<i>n</i> -Нонан	900	20,42	-0,41	128,00	150,5	128,26	150,79	0,2	0,2
2	<i>n</i> -Гексадекан	1600	97,72	-0,39	226,00	288,2	226,45	289,00	0,2	2,9
3	2,3-Диметил-гексан	776	13,37	-0,35	110,64	118,9	114,24	115,80	3,2	2,6
4	Циклогексан	645	0,48	+0,96	92,30	82,3	84,16	80,74	9,7	1,9
5	Пентен-1	484	4,31	-0,15	69,76	31,6	70,15	29,97	0,6	5,5
6	Октен-1	794	10,09	-0,21	113,16	123,7	112,22	121,28	0,8	2,0
7	Толуол	784	1,31	+0,67	97,76	114,1	92,14	110,63	6,1	3,1
8	Этилбензол	878	1,44	+0,72	110,92	137,8	106,17	136,19	4,5	1,2
9	Бутилбензол	1076	2,43	+0,69	138,64	184,6	134,23	183,27	3,3	0,4
10	Пентанол-1	774	0,18	+1,53	96,36	126,2	88,15	138,00	9,3	8,5
11	Пентанол-2	709	0,22	+1,33	87,26	108,4	88,15	119,2	1,0	9,1
12	Гептанол-1	991	0,40	+1,65	126,74	178,6	116,21	176,3	9,1	1,3
13	Деканол-1	1293	0,44	+1,69	169,02	293,3	158,29	230,00	6,9	4,1
14	Гептанон-2	886	0,76	+1,25	112,88	149,7	114,20	150,00	1,2	0,2
15	Деканон-2	1193	0,93	+1,31	155,02	220,1	156,29	211,00	0,8	4,3
16	Гептаналь	885	0,52	+1,18	111,90	154,0	114,20	155,00	2,0	0,6
17	Деканаль	1199	0,61	+1,23	155,86	222,2	156,29	208,00	0,3	6,8
18	Изобутилпропионат	932	0,79	+1,15	118,48	147,9	130,24	138,00	8,9	9,7
19	Изобутил-изобутират	1017	0,24	+1,12	130,40	160,1	144,20	148,7	9,6	9,8

В этой же таблице представлены справочные значения молекулярной массы M_i и температуры кипения $T_{b,i}$. Наибольшая правильность определения M_i и $T_{b,i}$ наблюдается для неполярных сорбатов. Например, для изо- и нормальных алканов $\delta_M \leq 3,2\%$ и $\delta_{T_b} \leq 2,7\%$, а для *n*-алкенов $\delta_M \leq 0,8\%$ и $\delta_{T_b} \leq 5,4\%$. Наименьшая правильность наблюдается для пентанола-1 ($\delta_M = 9,3\%$ и $\delta_{T_b} = 8,6\%$) и некоторых сложных эфиров (изобутилпропионат, изобутилизобутират). Следует отметить, что правильность определения M_i и $T_{b,i}$ ухудшается для первых членов гомологического ряда спиртов. Нами установлено, что погрешность определения M_i и $T_{b,i}$ для метанола и этанола составляет 20-25%. По-видимому, это связано с недостаточно хорошим выполнением корреляционных уравнений (5) и (7) для первых членов ряда *n*-алканолов.

Средние значения правильности определения M_i и $T_{b,i}$ предлагаемым хромато-распределительным способом составили: $\overline{\delta_M} = 4,2\%$ и $\overline{\delta_{T_b}} = 3,6\%$, что

свидетельствует о правомерности применения уравнения (3) с коэффициентом $b=10^{-3}$.

Предложенный способ определения M_i и $T_{b,i}$ из ГХ данных по перераспределению сорбата в двух системах «полидиметилсилоксан-газовая фаза» и «гексан-ацетонитрил» повышает информативность индивидуальной идентификации.

Идентификация проводится следующим образом.

Вначале составляется список возможных претендентов по совпадению экспериментальных индексов удерживания при программировании температуры I_i^T со справочными данными изотермических индексов Ковача [17], приведённых к среднему значению в условиях программирования температуры:

$$\bar{I}_{x,расч} = \frac{I_{x,1} - I_{x,2}}{2}, \quad (12)$$

где $I_{x,1}$, $I_{x,2}$ - индексы Ковача сорбата, соответствующие температурам $T_{R,z}$ и $T_{R,(z+1)}$ выхода n -алканов с числом атомов углерода в молекуле z и $(z+1)$, между которыми из колонки элюируется i -ый сорбат.

В список возможных претендентов включаются вещества, имеющие значения $\bar{I}_{x,расч}$, отличающиеся от I_i^T , не более, чем на 10 ед. индекса.

На второй стадии идентификации для каждого претендента оцениваются правильность определения молекулярной массы (δ_M) и температуры кипения (δ_{T_b}), а также суммарная погрешность $\Sigma_\delta = \delta_M + \delta_{T_b}$. По наименьшей величине общей погрешности Σ_δ выбираются соответствующие претенденты.

Заключительной стадией идентификации является сопоставление I_i^T и $\bar{I}_{x,расч}$ для возможных претендентов и окончательный выбор того из них, для которого эта разность оказывается наименьшей.

Подтверждающей стадией идентификации является отнесение выбранного претендента по j -критерию к данному гомологическому ряду.

С учетом вышеизложенного можно ожидать высокой информативности индивидуальной идентификации сорбатов на основании величин I_i^T , $K_{c,i}$, J_i , M_i , $T_{b,i}$, за исключением позиционных и структурных изомеров, обладающих одинаковой молекулярной массой и близкими значениями температур кипения и индексов удерживания на неполярных неподвижных фазах.

Предложенный способ ГХ идентификации применён для определения состава летучих компонентов паровой фазы растительного сырья – плодов расторопши пятнистой (*Silybum marianum* L.). На хроматограмме паровой фазы получено 37 пиков с величинами I_i^T от 531 до 1305 ед. индекса. Рассмотрим, например, идентификацию пика №24. Для него получено: $I_i^T=722$, $M_i=103,1$, $T_{b,i}=104,3^\circ\text{C}$ и $j=+1,11$. В таблице 2 представлен список возможных претендентов со значениями $\bar{I}_{x,расч}$, близкими к экспериментальной величине $I_i^T=722$. В этой же таблице приведены справочные данные по величинам M_i и $T_{b,i}$, на основании которых и с использованием экспериментальных значений $M_i=103,1$ и $T_{b,i}=104,3^\circ\text{C}$ рассчитаны величины суммарной погрешности $\Sigma_\delta = \delta_M + \delta_{T_b}$.

Таблица 2. Список претендентов для пика №24 хроматограммы паровой фазы плодов расторопши пятнистой с экспериментальными характеристиками: $I_i^T=722$, $M_i=103,1$, $T_{b,i}=104,3^\circ\text{C}$, $j=+1,11$

№ п/п	Список претендентов	Справочные данные					δ_M	δ_{T_b}	Σ_δ
		$I_{x,120}$	$I_{x,160}$	$\bar{I}_{x,расч}$	M	$T_b, ^\circ\text{C}$			
1	Диэтилацеталь	719	710	722	118,17	103,2	12,8	1,1	13,9
2	Тиазол	715	713	716	85,13	117,0	21,1	10,9	32,0
3	Метилбутират	716	709	718	102,13	102,0	0,9	2,3	3,2
4	Бутилформиат	722	720	723	102,13	106,6	0,9	2,2	3,1
5	Метилизобутилкетон	725	718	727	100,15	116,2	2,9	10,2	13,1
6	Диметилдисульфид	730	726	731	94,20	109,7	9,7	4,9	14,6

Из данных таблицы 2 по величине критерия Σ_δ выбраны два претендента: метилбутират (метилбутаноат) ($\Sigma_\delta=3,2\%$) и бутилформиат (бутилметаноат) ($\Sigma_\delta=3,1\%$). По величине j -критерия ($j_{эксн}=+1,11$) оба претендента относятся к гомологическому ряду эфиров ($j=1,02\pm 0,12$). Они имеют одинаковую молекулярную формулу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ и одинаковую молекулярную массу (102,13), так как являются структурными метамерами. Величины Σ_δ для них практически совпадают. Как и следовало ожидать, предлагаемый способ не решает проблему ГХ идентификации изомеров, которая является трудной задачей и для хромато-масс-спектрометрии. В приведённом примере есть основания полагать, что пик №24 с большей вероятностью принадлежит бутилформиату, так как для него $\Delta I = \bar{I}_{x,расч} - I_i^T = 723 - 722 = +1$ ед. индекса, а для метилбутирата $\Delta I = 718 - 722 = -4$ ед. индекса.

Таким образом, рассмотренные в работе алгоритмы позволяют с использованием констант распределения аналитов в системе «гексан-ацетонитрил» и их индексов удерживания, определённых на капиллярной колонке со стандартной полидиметилсилоксановой неподвижной фазой при программировании температуры, рассчитать молекулярную массу и температуру кипения неизвестных компонентов и повысить тем самым информативность результатов газохроматографической идентификации.

Работа выполнена в рамках проекта №02.740.11.0650 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Список литературы

1. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
2. Высокоэффективная газовая хроматография/ Под ред. К. Хайвер. – М.: Мир, 1993. – 288 с.
3. Колб Б. Газовая хроматография с примерами и иллюстрациями / пер. с нем. под ред. Л.А. Онучак, 2-е изд., перераб. и доп. – Самара: изд-во «Самарский университет», 2007. – 247 с.

4. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Изд-во «ТрансЛит», 2009. – 528 с.
5. Арутюнов Ю.И., Вигдергауз М.С. Аппаратурно-методическая реализация некоторых специфических особенностей хроматографии // Журн. аналит. химии, 1994. - Т.49. №8. - С.796-803.
6. Арутюнов Ю.И., Курбатова С.В., Платонов И.А., Кудряшов С.Ю., Медведева М.Э. Способ определения мольных коэффициентов чувствительности детекторов по теплопроводности и ионизации пламени. Патент РФ № 2137123 от 10.09.1999.
7. Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю., Гузенко О.Г. Хроматографический способ определения молекулярной массы. Патент РФ № 2145709 от 20.02.2000.
8. Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А., Платонов И.А. Газохроматографический анализ смесей содержащих неизвестные компоненты // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2005. - №5(39). - С. 137 – 167.
9. Арутюнов Ю.И., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Газохроматографический анализ смесей, содержащих неизвестные компоненты. Определение молекулярной массы // Журн. аналит. химии, 2004. - Т.59. №4. - С.1-9.
10. Арутюнов Ю.И., Кудряшов С.Ю., Онучак Л.А. Газохроматографический анализ смесей, содержащих неизвестные компоненты. Определение температуры кипения // Сорбционные и хроматографические процессы, 2005. - Т.5. №4. - С.578-589.
11. Березкин В.Г., Лошилова В.Д., Панков А.Г., Ягодовский В.Д. Хромато-распределительный метод. – М.: Наука, 1976. – 112 с.
12. Зенкевич И.Г., Васильев А.В. Сравнительная оценка информативности дополнительных данных при газохроматографической идентификации, новые возможности использования коэффициентов распределения в системе гексан – ацетонитрил // Журн. аналит. химии, 1993. – Т.48. Вып 3. - С.473 - 485.
13. Платонов И.А., Арутюнов Ю.И. Оценка основных технических характеристик малоинерционного детектора по теплопроводности // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2006. - №6/1(46). – С.280-291.
14. Практическая газовая и жидкостная хроматография: Учебное пособие / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг и др. – С-Пб.: Изд-во С. - Петербург. университета, 1998. – 612С.
15. Mc Reynolds W.O. Gas chromatographic retention Data. Evanston. PRESTON Technical organic compounds. Eds. Pacokova V., Felte L. Ellis Harwood, Ltd., 1992. – 285 p.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Изд-е 2-ое, испр. и доп. – М.: Химия, 1978. – 392 с.
17. Вигдергауз М.С., Семенченко Л.В., Езрец В.А., Богословский Ю.Н. Качественный газохроматографический анализ. – М.: «Наука», 1978. – 244 с.

Арутюнов Юрий Иванович - к.т.н., доцент, Самарский государственный университет, Самара, (846)3345447(раб.),

Онучак Людмила Артемовна - д.х.н., профессор, Самарский государственный университет, Самара, (846)3345447(раб.)

Arutyunov Juriy I. - Ph.D., docent, Samara State University, Samara, e-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Onuchak Lyudmila A. - Dr.Sc.Chem., professor, Samara State University, Samara, e-mail: onuchak@ssu.samara.ru

Платонов Игорь Артемьевич - д.т.н., доцент, Самарский государственный университет, Самара, (846)3345419 (раб.)

Никитченко Наталья Викторовна - младший научный сотрудник, Самарский государственный университет, Самара, (846)3345419 (раб.)

Platonov Igor A. - Dr.Sci.Tech., docent, Samara State University, Samara, e-mail: pia@ssu.samara.ru

Nikitchenko Natalya V. - seniour researcher, Samara State University, Samara, e-mail: navinita@mail.ru