

Сорбционные свойства модификаторов пьезокварцевых резонаторов на основе 3d-элементов

Алла В. Никулина¹ nik_a_68@mail.ru
Татьяна А. Кучменко¹ tak1907@mail.ru

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. Переходные металлы являются комплексообразователями, следовательно, их введение в модификаторы сенсоров может повысить селективность покрытий. Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучены сорбционные характеристики пленок на основе малорастворимых фосфатов 3d-элементов (марганца (II), железа (II и III), никеля, меди, цинка, хрома) и покрытий, содержащих малорастворимые соли двухвалентного железа (гидроксид, фторид, карбонат, сульфид, фосфат). Соли получали непосредственно перед анализом, в качестве пленкообразователя применяли пчелиный клей. Наиболее эффективным способом формирования пленок признан метод погружения сенсоров в суспензию пленкообразователя и малорастворимой соли, однородность которой поддерживали при помощи ультразвуковой ванны. Сорбционные свойства сформированных покрытий пьезокварцевых резонаторов оценивали по площадям под кинетической кривой сорбции и максимальному значению падения частоты колебания сенсора при анализе равновесной газовой фазы, отобранной над чистыми веществами (вода, фенол, изопропанол, изобутанол, уксусная кислота, хлороформ, бензол, толуол, ацетон, этилацетат, аммиак, диэтиламин, триэтиламин, третбутиламин, бензиламин). Рассчитаны идентификационные параметры A_{ij} , минимальные значения которых позволяют определять присутствие в смеси паров индивидуальных веществ. Полученные результаты показывают, что применение в качестве модификаторов пьезокварцевых резонаторов фосфатов разных 3d-элементов эффективнее, чем использование различных солей одного элемента. Недостатком предлагаемых модификаторов является образование устойчивых в течение некоторого времени комплексов с аминами (аммиаком). Десорбция этих аналитов с пленок происходит медленно, определяется прочностью образовавшихся комплексов и занимает от 2 до 60 часов. Однако массив из семи сенсоров, модифицированных фосфатами переходных металлов IV группы позволяет идентифицировать в смеси пары кислород- и азотсодержащих соединений, в том числе отдельно определять аммиак, диэтил- и триэтиламины.

Ключевые слова: пьезокварцевое микровзвешивание, переходные металлы IV периода, 3d-элементы

Sorption properties of modifiers of piezoquartz resonators based on 3d-elements

Alla V. Nikulina¹ nik_a_68@mail.ru
Tatyana A. Kuchmenko¹ tak1907@mail.ru

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. Transition metals are complexing substances, that is why being incorporated into the sensor modifiers, they can improve detection discrimination. The method of piezoelectric microweighting was used to study the sorption characteristics of the films based on partially soluble phosphates of 3d-elements (manganese (II), iron (II and III), nickel, copper, zinc, chromium) and coatings bearing partially soluble ferrous salts (hydrated oxide, fluoride, carbonate, sulfide, phosphate). The salts were created immediately prior to analysis, with bee glue as a filming agent. The method of immersion sensors in suspension of the filming agent and partially soluble salt, that was kept homogeneous by ultrasonic bath, was recognized the best way of film formation. Sorption characteristics of the composed coatings of piezoelectric resonator were estimated by the area under sorption kinetic curve and by peak value of sensor oscillation frequency drop during analysis of equilibrium gaseous form received over pure substances (water, phenol, isopropanol, isobutanol, acetic acid, chloroform, benzene, toluene, acetone, ethyl acetate, ammonia, diethyl amine, triethylamine, tert-butylamine, benzylamine). It was possible to determine the identifying variables A_{ij} , minimum values of those allow to detect individual substances in the mixed vapour. Modifier application of piezoelectric resonators of phosphates of different 3d-elements is more efficient than use of different salts of one element. The shortcoming of the proposed modifiers is temporarily stable amine (ammonia) complexation. Those analytes desorption from the films proceeds slowly, it is determined by the bond strength of complexes and takes from 2 to 6 hours. However, array of seven sensors, modified by phosphates of transition metals of group IV, allows to detect oxygen- and nitrogen-based compounds vapours in the mixed vapour as well as to detect ammonia, diethyl amine and triethylamine individually.)

Keywords: piezoelectric microweighting, transition metals IV periods, 3d-elements

Введение

Пьезокварцевое микровзвешивание является одним из современных методов анализа равновесной газовой фазы, отобранной над различными объектами [1–3]. Однако, большинство применяемых в настоящее время модификаторов пьезокварцевых резонаторов (ПКР) характеризуются значительной чувствительностью к парам

воды и аддитивностью по отношению к аналитам, что делает актуальным поиск новых гидрофобных селективных модификаторов ПКР и изучение их сорбционных характеристик [10]. Способность переходных металлов к комплексообразованию позволяет предположить высокое сродство пленок на их основе к полярным соединениям.

Для цитирования

Никулина А.В., Кучменко Т.А. Сорбционные свойства модификаторов пьезокварцевых резонаторов на основе 3d-элементов // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 2. С. 268–272. doi:10.20914/2310-1202-2019-2-268-272

For citation

Nikulina A.V., Kuchmenko T.A. Sorption properties of modifiers of piezoquartz resonators based on 3d-elements. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019, vol. 81, no. 2, pp. 268–272. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-2-268-272

Материалы и методы

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучены сорбционные свойства тонких пленок на основе водонерастворимых солей переходных металлов 4-го периода (CrPO_4 , FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, FeS , FeF_2 , FeSO_3 , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$). В качестве пленкообразователя применяли пчелиный клей, так как присутствующие в нем флавоноиды, содержащие фенольные гидроксилы и карбонильные группы, способны образовывать комплексы различной степени устойчивости с солями металлов [4], что повышает стабильность пленок на основе порошкообразных соединений.

Сорбционные свойства модификаторов ПКР по отношению к анализам (вода, уксусная кислота (уксус), этилацетат, изобутанол, изопропанол, толуол, бензол, фенол, ацетон, хлороформ, этилацетат, ряд аминов – аммиак, диэтиламин, триэтиламин, третбутиламин, бензиламин) оценивали по максимальному значению падения частоты колебания сенсора (ΔF_{max}) при сорбции равновесной газовой фазы, отобранной над чистыми веществами и площадям под кинетической кривой сорбции (S). Водонерастворимые соли получали с помощью реакций осаждения, фильтровали, высушивали на воздухе до постоянной массы и тонко измельчали в ступке.

Формирование модификаторов ПКР проводили двумя способами – напылением тонкоизмельченного порошка водонерастворимой соли на подложку пчелиного клея и методом ультразвуковой, заключающим в статическом испарении растворителя «после погружения» в суспензию «спиртовой» раствор пчелиного клея (1 мг/см^3) – порошок водонерастворимой соли (10 мг/см^3). Однородность суспензии поддерживали с помощью ультразвуковой

ванны. Полноту удаления растворителя контролировали по стабильности частоты колебания резонатора с пленкой.

Пьезокварцевое микровзвешивание проводили на мультианализаторе газов «МАГ-8» с инжекторным вводом пробы анализа.

Сорбционная активность покрытий, сформированных разными способами, близка (таблица 1).

Таблица 1.

Сорбционные свойства (ΔF_{max} , Гц) модификатора на основе $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, сформированного различными способами, $n = 3, P = 0,95$

Table 1.

Sorption properties (ΔF_{max} , Hz) of the $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ – based modifier, formed by various methods, $n = 3, P = 0,95$

Аналит Analyt	Метод напыления The method of spraying	Метод ультразвуковой The method of ultrasonic
Ацетон Acetone	5 ± 1	8 ± 2
Толуол Toluene	3 ± 1	3 ± 1
Хлороформ Chloroform	7 ± 1	9 ± 1
Изопропиловый спирт Isopropyl alcohol	7 ± 2	3 ± 1

Однако работа ПКР с модификатором, нанесенным методом напыления, менее стабильна, что объясняется неравномерным распределением порошка соли по поверхности сенсора. Следовательно, оптимальным методом нанесения пленки на поверхность ПКР является метод ультразвуковой.

Изучена сорбционная активность пленок на основе водонерастворимых фосфатов различных металлов (таблица 2).

Таблица 2.

Сорбционные характеристики (ΔF_{max} , Гц) пленок на основе водонерастворимых солей 3d-элементов, $n = 3, P = 0,95$

Table 2.

Sorption characteristics (ΔF_{max} , Hz) of films based on water-insoluble salts 3d-elements, $n = 3, P = 0,95$

№ сенсора в массиве sensor number	1	2	3	4	5	6	7
Аналит Analyt	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	FePO_4	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$	CrPO_4
Вода Water	2 ± 1	3 ± 1	6 ± 1	12 ± 1	5 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
Изобутанол Isobutanol	4 ± 1	5 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	6 ± 1	8 ± 1	5 ± 1
Уксусная кислота Acetic acid	2 ± 1	2 ± 1	5 ± 1	6 ± 1	2 ± 1	4 ± 1	2 ± 1
Хлороформ Chloroform	11 ± 2	13 ± 2	25 ± 2	22 ± 2	23 ± 2	18 ± 2	23 ± 2
Этиацетат Ethyl acetate	7 ± 2	5 ± 1	23 ± 2	18 ± 2	22 ± 2	10 ± 1	9 ± 1
Ацетон Acetone	6 ± 2	5 ± 1	17 ± 2	14 ± 1	16 ± 1	12 ± 1	7 ± 1
Бензол Benzene	2 ± 1	3 ± 1	10 ± 1	9 ± 1	7 ± 1	5 ± 1	5 ± 1
Толуол Toluene	4 ± 1	3 ± 1	6 ± 1	4 ± 1	9 ± 1	4 ± 1	5 ± 1
Аммиак Ammonia	-2 ± -1	-2 ± -1	-24 ± -2	-17 ± -2	-25 ± -2	-16 ± -2	-3 ± -1
Диэтиламин Diethylamine	1 ± 1	2 ± 1	-2 ± -1	5 ± 1	-4 ± -1	2 ± 1	5 ± 1
Триэтиламин Triethylamine	2 ± 1	3 ± 1	5 ± 1	2 ± 1	3 ± 1	2 ± 1	2 ± 1

Отрицательная сорбция паров аммиака на всех пленках объясняется способностью молекул аммиака к комплексообразованию с металлами-акцепторами [5]. Образование аммиакатов из твердой соли и газообразного аммиака идет в две стадии [6]: катион и анион исходной соли раздвигается до расстояния, характерного для комплексной соли (это сопряжено с затратой энергии E_1), после чего происходит присоединение молекул аммиака к катиону (сопровождается выделением энергии E_2). Причем если $E_1 > E_2$, то аммиакаты не образуются. Разность $E_2 - E_1$ является теплотой образования аммиакатов:

$$Q_{обр} = E_2 - E_1 > 0.$$

Следовательно, при образовании аммиакатов в пленке модификатора пьезокварцевого резонатора выделяется некоторое количество тепла, которое, по-видимому, разогревает пленку, изменяя частоту колебаний сенсора.

Другие третичные амины также способны выступать в качестве комплексообразователей донорно-акцепторного типа: диэтиламин [7], триэтиламин [8]. Однако ΔF_{max} при сорбции равновесной газовой фазы, отобранной над анализатами, практически на всех пленках положительная. Это можно объяснить конкурирующей сорбцией аминов на пленкообразователе (пчелиный клей), так как взаимодействие флавоноидов с аммиаком является характерной реакцией [4].

Все пленки отравляются аммиаком и аминами, т. е. практически перестают сорбировать после контакта с их парами. Однако образующиеся аммиакаты металлов не очень устойчивы [5] и через определенный промежуток времени наблюдается практически полное восстановление сорбционной способности модификаторов. Самую низкую устойчивость имеет аммиакатный комплекс Mn^{2+} , пленка на основе соли марганца восстанавливается в течение нескольких часов (таблица 3). Аммиакат Fe^{2+} характеризуется большей устойчивостью, соответствующая пленка регенерирует в течение суток, а разрушение аммиакатов цинка, меди и никеля требует значительного времени.

Рассмотрены зависимости сорбционных характеристик анализатов от их физико-химических и эмпирических параметров [9], учитывающих:

а) способность к неспецифическому взаимодействию:

— параметр полярности Кирквуда-Борна, $f(\epsilon)$, пропорциональный величине $(\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя;

— параметр поляризуемости Лоренца-Лорентца, $f(n^2)$, равный $(n^2 - 1) / (2n^2 + 1)$, где n — показатель преломления растворителя;

б) способность к специфическому взаимодействию:

— акцепторные AN и донорные DN числа Гутмана.

Таблица 3.

Время регенерации пленки модификаторов на основе фосфатов 3d-элементов

Table 3.

Regeneration time of the phosphate modifiers based on phosphate 3d-elements

Ион-комплексообразователь Ion-complexing agent	$-\lg K_{уст}$ [5]	Время регенерации пленки, час The regeneration time of the film, the hours
Mn^{2+}	0,8	1–3
Fe^{2+}	1,4	16–20
Zn^{2+}	2,18	>50
Ni^{2+}	2,67	
Cu^{2+}	5,93	

Для всех покрытий установлена зависимость ΔF_{max} при сорбции паров неассоциированных анализатов, содержащих электроотрицательные атомы (хлороформ, ацетон, этилацетат), от показателей параметра полярности Кирквуда-Борна, что характеризует неспецифическое взаимодействие между модификатором и анализируемыми веществами. Величина откликов соответствует электроотрицательности ионов металлов в сформированных пленках.

Достоверно определять в смеси отдельные пары анализатов позволяют идентификационные параметры A_{ij} , рассчитанные по ΔF_{max} , приведенным в таблице 2. Номер сенсора соответствует его положению в массиве. Минимаксные значения параметров в ряду маркеров, значимо выделяющиеся в выборке, представлены в таблице 4.

Установлено, что все кислород- и азотсодержащие соединения надежно распознаются сформированным массивом сенсоров.

Проведенные исследования позволяют признать наиболее эффективной из изученных пленку, содержащую фосфат двухвалентного железа, — оптимальное соотношение сорбционной активности и времени регенерации при отравлении пленки.

Идентификационные параметры для веществ (модификаторы с фосфатами 3d-элементов)

Table 4.

Identification parameters for substances (modifiers with phosphates 3d-elements)

Номера сенсоров Sensor number	min (A_{ij})	Идентифицируемое вещество Identifiable substance
1/2	$1,30 \pm 0,10$	Этилацетат, ацетон Ethyl acetate, acetone
1/5	$0,70 \pm 0,08$	Изобутанол, триэтиламин Isobutanol, and triethylamine
	$0,08 \pm 0,01$	Аммиак Ammonia
2/3	$1,00 \pm 0,01$	Диэтиламин Diethylamine
2/4	$1,50 \pm 0,10$	Триэтиламин Triethylamine
2/6	$0,10 \pm 0,01$	Аммиак Ammonia
3/7	$8,00 \pm 0,75$	Аммиак Ammonia
4/6	$4,00 \pm 0,30$	Вода Water
5/6	$0,50 \pm 0,05$	Уксусная к-та Acetic acid
5/7	$8,00 \pm 0,70$	Аммиак Ammonia
6/7	$0,40 \pm 0,04$	Диэтиламин Diethylamine
	$5,00 \pm 0,45$	Аммиак Ammonia

Сформированы пленки на основе различных труднорастворимых соединений железа (II). Так как скорость самопроизвольной десорбции аналитов на полученных модификаторах различна,

далее для оценки сорбционных свойств покрытий использовали площадь под кинетической кривой сорбции (S , Гц·с, таблица 5).

Таблица 5.

Сорбционные характеристики модификаторов (S , Гц·с) на основе водонерастворимых солей железа

Table 5.

Sorption characteristics of modifiers (S , Hz·s) based on water-insoluble iron salts

Аналиты Analyt	$Fe(OH)_2$	FeF_2	$FeSO_3$	$FeCO_3$	FeS	$Fe_3(PO_4)_2$
Вода Water	200 ± 20	20 ± 2	9 ± 1	23 ± 2	240 ± 20	48 ± 5
Фенол Phenol	45 ± 4	-9 ± -1	-14 ± 1	-14 ± -1	70 ± 7	-20 ± -2
Изопропанол Isopropanol	190 ± 15	95 ± 5	-40 ± -4	-36 ± -3	65 ± 6	155 ± 15
Изобутанол Isobutanol	320 ± 30	70 ± 5	80 ± 8	70 ± 7	275 ± 25	140 ± 10
Уксусная кислота Acetic acid	700 ± 60	170 ± 15	190 ± 15	180 ± 15	60 ± 6	44 ± 5
Хлороформ Chloroform	310 ± 30	190 ± 15	215 ± 20	90 ± 9	200 ± 20	195 ± 15
Бензол Benzene	260 ± 25	60 ± 6	85 ± 9	20 ± 2	140 ± 15	50 ± 5
Толуол Toluene	135 ± 15	130 ± 10	-30 ± -3	-25 ± -3	130 ± 10	60 ± 5
Ацетон Acetone	870 ± 50	130 ± 10	175 ± 15	80 ± 8	255 ± 15	155 ± 15
Этилацетат Ethyl acetate	650 ± 50	110 ± 10	120 ± 10	45 ± 4	180 ± 15	180 ± 15
Аммиак Ammonia	-130 ± -15	-115 ± -10	-90 ± -9	-30 ± -3	140 ± 10	-170 ± -15
Диэтиламин Diethylamine	145 ± 10	95 ± 5	-10 ± -1	-25 ± -3	195 ± 15	-22 ± -2
Триэтиламин Triethylamine	170 ± 15	-20 ± -3	-24 ± -3	-55 ± -5	165 ± 15	30 ± 3
Третбутиламин Tertbutylamine	170 ± 15	30 ± 2	50 ± 5	8 ± 1	200 ± 20	60 ± 6
Бензиламин Benzylamine	-1794 ± -50	415 ± 35	55 ± 5	-130 ± -15	265 ± 25	505 ± 50

Все пленки показали высокую избирательность по отношению к бензиламину, массовая чувствительность пленок по отношению к нему убывает в ряду $Fe(OH)_2 > Fe_3(PO_4)_2 \sim FeS > FeSO_3 > FeCO_3$. Покрытие, содержащее сульфид железа, менее селективно и наиболее гидрофильно из всех изученных пленок. Также повышенным сродством к воде характеризуется модификатор, содержащий гидроксид железа (II). Проявление высокой сорбционной активности этой пленки к уксусной кислоте связано с основностью гидроксида железа.

Минимаксные значения параметров A_{ij} , рассчитанные для этого массива сенсоров,

позволяют идентифицировать в смеси паров только амины.

Заключение

Полученные в работе сорбционные характеристики сформированных покрытий и рассчитанные идентификационные параметры A_{ij} показали преимущество массива сенсоров, модификаторы которых содержат малорастворимые соли различных 3d-элементов. Такой набор сенсоров позволяет выявлять присутствие различных кислород- и азотсодержащих веществ в смеси.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Oprea A., Weimar U. Gas sensors based on mass-sensitive transducers part 1: transducers and receptors – basic understanding // Analytical and bioanalytical chemistry. 2019. V. 411. № 9. P. 1761–1787.
- 2 Nazemi H. et al. Advanced Micro-and Nano-Gas Sensor Technology: A Review // Sensors. 2019. V. 19. № 6. P. 1285.
- 3 Кучменко Т.А. Химические пьезосенсоры в анализе пищевых объектов // Контроль качества продукции. 2019. № 3. С. 25–31.
- 4 Иващенко М.Н., Самоделькин А.Г., Ситникова Н.О. Изучение фенольного состава прополиса, собранного на территории Нижегородской области // Электронный научный журнал: Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16923>
- 5 Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
- 6 Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Москва-Ленинград: Химия, 1966. 632 с.
- 7 Бейко О.А., Головки А.К., Горбунова Л.В. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1988. 288 с.
- 8 Рейлорд Н.Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. Полимеризация с контролируемым ростом цепи. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
- 9 Райхарт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. 763 с.
- 10 Nelson D.J., Nolan S.P. Hydroxide complexes of the late transition metals: Organometallic chemistry and catalysis // Coordination Chemistry Reviews. 2017. V. 353. P. 278–294.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алла В. Никулина к.х.н., доцент, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, nik_a_68@mail.ru
Татьяна А. Кучменко д.х.н., профессор, кафедра физической и аналитической химии, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, tak1907@mail.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 06.05.2019

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 03.06.2019

REFERENCES

1. Oprea A., Weimar U. Gas sensors based on mass-sensitive transducers part 1: transducers and receptors – basic understanding. Analytical and bioanalytical chemistry. 2019. vol. 411. no. 9. pp. 1761–1787.
2. Nazemi H. et al. Advanced Micro-and Nano-Gas Sensor Technology: A Review. Sensors. 2019. vol. 19. no. 6. pp. 1285.
3. Kuchmenko T.A. Chemical piezosensors in the analysis of food objects. Product quality control. 2019. no. 3. pp. 25–31. (in Russian).
4. Ivashchenko M.N., Samodelkin A.G., Sitnikova N.O. Study of the phenol composition of propolis collected on the territory of the Nizhny Novgorod region. Electronic scientific journal: Modern problems of science and education. 2014. no. 6. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16923> (in Russian).
5. Lurie Yu.Yu. Handbook of analytical chemistry. Moscow, Khimiya, 1979. 480 p. (in Russian).
6. Grinberg A.A. Introduction to the chemistry of complex compounds. Moscow-Leningrad, Khimiya, 1966. 632 p. (in Russian).
7. Beiko O.A., Golovko A.K., Gorbunova L.V. and others. The chemical composition of oils in Western Siberia. Novosibirsk, Nauka. Sib. otd-niye, 1988. 288 p. (in Russian).
8. Raylord N.N., Mark G. Linear and stereoregular polymers. Polymerization with controlled chain growth. Moscow, Publishing house of foreign countries. lit., 1962. (in Russian).
9. Reichart K. Solvents and effects of the environment in organic chemistry. Moscow, Mir, 1991. 763 p. (in Russian).
10. Nelson D.J., Nolan S.P. Hydroxide complexes of the late transition metals: Organometallic chemistry and catalysis. Coordination Chemistry Reviews. 2017. vol. 353. pp. 278–294.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Alla V. Nikulina Cand. Sci. (Chem), associate professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, nik_a_68@mail.ru
Tatyana A. Kuchmenko Dr. Sci. (Chem.), professor, physical and analytical chemistry department, Voronezh State University of Engineering Technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, tak1907@mail.ru

CONTRIBUTION

All authors equally participated in writing the manuscript and responsible for the plagiarism

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 5.6.2019

ACCEPTED 6.3.2019