



УДК 544.032.72

Влияние температуры на характер равновесного набухания полимерных гранул в воде и этаноле

Рудакова Л.В.¹, Селеменев В.Ф.², Рудаков О.Б.³,
Кудухова И.Г.³, Никитина С.Ю.³

¹Воронежская государственная медицинская академия, Воронеж

²ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

³Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 8.08.2013 г.

Аннотация

Микрофотографическим методом изучено влияние температуры в диапазоне 20-70 °С на характер равновесного набухания гранул неионогенных и ионогенных полимеров в воде и этаноле. Отмечено нелинейное изменение степени набухания гранул при повышении температуры, наличие положительных и отрицательных экстремумов, ступенчатого характера температурных кривых, а также различное проявление эффектов набухания гранул в воде и этаноле.

Ключевые слова: микрофотография, набухание, иониты, поливиниловый спирт, полиакриламид, термочувствительность.

The influence of temperature in the range of 20-70 °C on the equilibrium swelling of granules of ionic and nonionic polymers in water and ethanol was studied by photomicrography method. It is noted a nonlinear change in the degree of swelling of the granules under increasing temperature, the presence of positive and negative extremes, stepwise nature of the temperature curves, and a different manifestation of the swelling effects of granules in water and ethanol.

Keywords: photomicrography, swelling, ion exchangers, polyvinyl alcohol, polyacrylamide, thermosensitivity

Введение

Процесс изменения геометрических параметров полимерных гранул сорбентов (набухание - контракция) всегда вызывал интерес исследователей. Связано это, прежде всего с тем, что при использовании сорбционных процессов необходимо располагать точными данными об объеме гранул и зависимости этого объема при изменении состава фазы раствора, давления, температуры.

Наряду с чисто практической востребованностью, процессы набухания – контракции интересны и с теоретической точки зрения, так как рассматриваемые процессы можно в полной мере отнести к механохимическим взаимодействиям, приводящим к переходу химической энергии в механическую (и наоборот). Исследователи используют различные методы измерения объема сорбентов (центрифугирование, снятие изотерм адсорбции воды, разбавление электролита или красителя), но эти методы не лишены недостатков [1, 2]. Одним из эффективных

методов определения объема гранул набухшего сорбента является микроскопия [1-5]. Данный метод успешно использовался как зарубежными [1], так и отечественными авторами. Значительный вклад в разработку микроскопических методов внесли работы группы воронежских ученых под руководством Шамрицкой И.П. и Мелешко В.П. [2-5]. В настоящее время, благодаря исследованиям Ферапонтова с сотр. [6], широко применяется микрофотографический метод для изучения изменений объемных параметров ионогенных и неионогенных полимерных материалов. Это стало возможным в связи с высоким уровнем развития микроскопической техники и программного обеспечения для получения и обработки цифровых изображений. Наиболее эффективным инструментарием для этих целей являются микроскопы Diaphot 200/300 (Nicon) и аналогичные им приборы [7, 8]. Однако, возможно успешное использование и более простых конструкций, смонтированных на базе отечественных оптических микроскопов, совмещенных с цифровым фотоаппаратом и персональным компьютером [6, 9-13].

В последнее время наблюдается возрождение интереса к вопросу о влиянии температурных полей на набухание гранул сорбентов [14, 15]. Вызвано это двумя причинами. Во-первых, сорбционная технология выделения и очистки физиологически активных веществ (ФАВ) (спиртов; глюкозных, фруктозных, сахарных сиропов; аминокислот; гидроксикислот) предусматривает варьирование температуры в пределах 20-70 °С [4, 5, 14-17]. Во-вторых, при микрофотографировании в качестве чувствительного элемента для аналитического сигнала используют набухающую гранулу [2-5, 18-20]. В ряде случаев отмечается высокая термочувствительность гранул в процессе замеров. В качестве примера приведены кинетические кривые изменения размеров гранул анионита АВ-16 Г в ходе реакций обмена (рис. 1). Как было показано ранее [3, 4], аномальный ход кривой 2 свидетельствует о наличии в анионите высокоосновных групп. При 70 °С разница между размером гранулы СГ и ОН⁻ формах заметно возрастает, что говорит о структурных превращениях в матрице ионообменника. При этом аномальный ход кривой 2 сохраняется, из чего можно сделать вывод об устойчивости высокоосновных пиридиновых групп при выбранных условиях. Следует отметить, что кинетические данные по изменению объема гранул в ряде случаев полезны при установлении механизма процессов, происходящих в сорбенте [3-5, 16, 17].

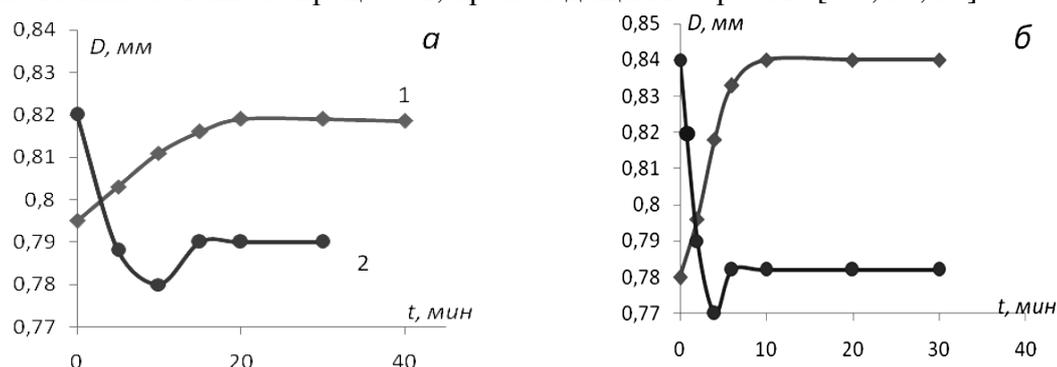


Рис. 1. Кинетические кривые изменения диаметра гранулы анионита АВ-16 Г в ходе реакций $ROH + HCl$ (1) и $RCl + NaOH$ (2) при температуре 20 (а) и 70 °С (б) [4].

Однако, для расчета термодинамических параметров необходимо установление равновесных характеристик реакций (в том числе при различной температуре). Поэтому целью работы явилось изучение влияния температуры на

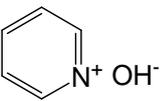
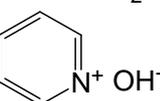
степень набухания гранул сорбентов, используемых в микрофотографическом способе контроля состава водно-спиртовых растворов.

Эксперимент

Для определения влияния температуры на степень набухания использовали микрофотографический способ цифровой регистрации гранул полимеров, помещенных в термостатируемые ячейки, заполняемые водой или этанолом. Алгоритм получения цифрового изображения набухающей гранулы и его обработки описан в [21]. Окружность гранул измеряли с применением программы Pixia, ver. 4.70e.

В табл. 1 приведены марки гранулированных материалов, для которых изучали термочувствительность в воде и этаноле после достижения равновесного набухания измерением относительного объема ($f_i = V/V_0$, где V_0 – объем гранулы при 20 °С, а V – при температуре t_i) гранул в воде и ректификованном этаноле (96 масс. %) при разных температурах. Для изучения набухания применяли гранулы размером 0.50-0.75 мм формы, близкой к сферической. Гранулометрический состав и форму гранул определяли по данным измерений на лазерном дифрактометре Fritsch Analysette 22 NanoTech Combi. Исходным (стандартным) состоянием служили гранулы, выдержанные до постоянной массы под вакуумом при 293°K [3-5, 23]. Оптические ячейки (кюветы) с набухающими гранулами термостатировали с точностью $\pm 1^\circ$.

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбентов, использованных в работе

Марка сорбента	Основа матрицы	Внешний вид	Зернение, мм	Функциональные группы	Рабочий диапазон pH
1	2	3	4	5	6
ПАА	Полиакриламид (3% сшивки)	Прозрачные сферические гранулы	0.5-1.5	— CO—NH ₂ —	1-11
ПВС	Поливиниловый спирт (20% эпихлоргидрина)	Прозрачные сферические гранулы	0.3-3.0	>CH—OH	2-10
ВП-1 An	Анионит винилпиридиновый	Сферические гранулы желтого цвета	0.4-1.2	— CH—CH ₂ — 	1-7
ВП-14 К	Амфолит винилпиридиновый	Сферические гранулы желтого цвета	0.4-1.2	— CH—CH ₂ — 	3-8
Wofatit ES	Целлюлозный анионит	Прозрачные сферические гранулы	0.4-1.2	— N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	1-12
Wofatit EA-60	Целлюлозный анионит сильноосновный	Полупрозрачные сферические гранулы мутно-белого цвета	0.4-1.2	— N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻	2-12

1	2	3	4	5	6
Wofatit AK-40 tech	Целлюлозный анионит слабоосновный	Полупрозрачные сферические гранулы мутно- белого цвета	0.4-1.2	-	-
С 120 Е	Катионит стирольный	Сферические гранулы желто- коричневого цвета	0.4-1.2	— SO_3H^+	0-14
АВ-17	Анионит стирольный	Гранулы желтого цвета	0.4-1.2	— $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$	1-12

Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены результаты экспериментальных измерений относительного объема f_t для ионогенных сорбентов С 120 Е и АВ-17, предварительно выдержанных в воде и ректификованном этаноле. Как видно из графиков, в диапазоне температур, близких к комнатной (25 ± 5 °С), изменение температуры не оказывает заметного влияния на объемные эффекты данных сорбентов. Однако для большинства ионообменных смол изменение величины относительного объема в интервале $25-70$ °С составляет 5-10%.

Такая заметная зависимость объема гранул ионогенных сорбентов может быть вызвана следующими причинами. Полимерные цепи ионитов в отсутствие растворителя «свернуты» в клубок, так как в этом случае имеет место наиболее «упорядоченная» конформация структуры [19, 22].

При внедрении растворителей в сорбенте наблюдается разворачивание полимерных цепей, что соответствует росту неупорядоченных фрагментов и увеличение энтропии в системе [22]. В рассматриваемом варианте можно предположить, что набухание приводит к выделению энергии ΔG , которая зависит от энергии сольватации полярных групп, $\Delta G''$ сорбента (энергия смачивания) и $\Delta G'$ набухания матрицы (растяжения) сорбента:

$$\Delta G = \Delta G' + \Delta G'' \quad (1)$$

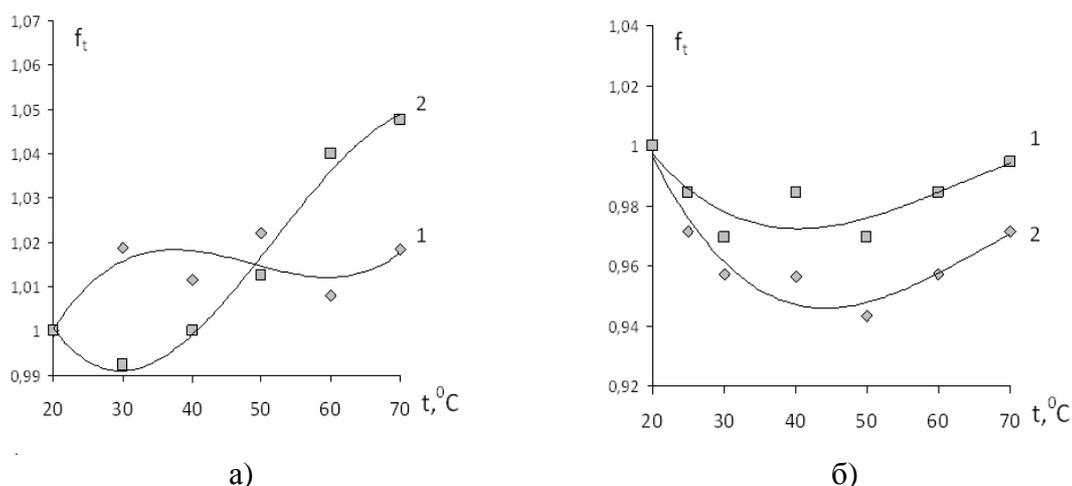


Рис. 2. Зависимость относительного объема гранул ионогенных сорбентов от температуры: 1) С 120 Е H^+ ; 2) АВ 17 Cl^- ; а) в ректификованном спирте; б) в воде

Оба процесса происходят одновременно, и при разных температурных режимах один из них превалирует над другим. При этом имеется определенная температурная точка, где механическое разворачивание полимерных цепей компенсируется процессами сольватации ионогенных групп. Для сульфокатионитов (типа КУ-2) и высокоосновных анионитов (типа АВ-17) подобная точка находится при 40-45 °С.

Для подтверждения высказанных предположений по методу, предложенному Архангельским Л.К. [24], были определены величины: 1) $K_Э$ (изменение содержания воды – моль/экв. активных групп); 2) V'_e (кажущиеся мольные объемы воды – см³/моль); 3) V_w (парциальные мольные объемы воды - см³/моль), которые были использованы при расчете ΔG , $\Delta G'$, $\Delta G''$. Значение ΔG рассчитывали, используя изотермы адсорбции воды:

$$\Delta G = n_w RT \ln(P / P_o) - \int_0^{P/P_o} n_w RT d(P / P_o) = RT \int_0^{n_w} \ln(P / P_o) dn_w \quad (2)$$

где n_w – число гидратации.

Величину $\Delta G'$ можно рассчитать, исходя из следующего. Изменение объема (при $t=\text{const}$) связано с теплотой соотношением (3):

$$\left(\frac{\partial G'}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\delta} \quad (3)$$

где V – объем ионита; δ - коэффициент изотермического сжатия. В случае, если при используемых значениях P/P_o сжимаемость не будет зависеть от степени сжатия (т.е. $\delta=\text{const}$), уравнение (3) можно преобразовать:

$$\Delta G' = \int_0^{V_e} \left(\frac{1}{\delta} \right) \alpha V = \frac{1}{\delta} (V_e - V_e^0) \quad (4)$$

где (V_e , V_e^0 – объем набухшей и сухой смолы соответственно).

Зная $1/\delta$ как функцию $K_Э$, можно установить величины $\Delta G'$ по уравнению (4).

Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют об аномальном поведении ионитов типа КУ-2 (С 120 Е) и АВ-17, обусловленном механическими процессами (контракции-набухания) при поглощении воды. Наименьшему значению V_w соответствует сорбция первой молекулы воды, удерживаемой наиболее прочно. До $K_Э = 2-5$ значение V_w растет, приближаясь для АВ-17 (в ОН-форме) и КУ-2 (Н-форма) к мольному значению жидкой воды (18 см³/моль). При максимальном влагосодержании наибольший вклад в изменение ΔG вносит энтропийный фактор. Последнее подтверждается данными табл. 2.

Таблица 2. Стандартные термодинамические функции (кДж/моль) смешения сухих и частично увлажненных форм катионита КУ-2-8 с водой

Противоион	$K_Э$	$K'_Э$	ΔG	ΔH	$T\Delta S$
Гидроксоний	14.0		-17.9	-44.1	-26.2
		10.0	-3.2	-4.0	-0.8

Необходимо отметить, что рассматриваемый процесс энергетически выгоден, несмотря на то, что $T\Delta S < 0$; так как обусловлен интенсивным взаимодействием H₂O и активными группами в ионите ($\Delta G < 0$; $\Delta H < 0$). Окончание процесса характеризуется

более упорядоченным (то есть статистически менее вероятным) состоянием по сравнению с исходным в точках минимума на кривых $\Delta G''$ (рис. 3).

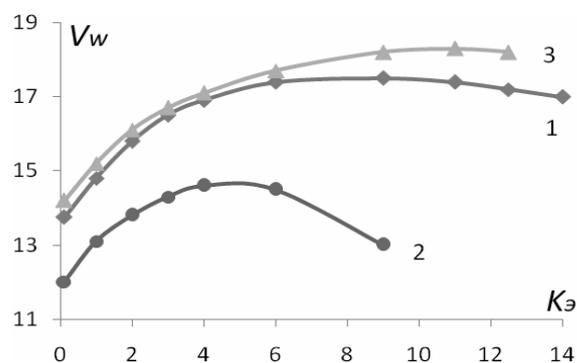


Рис. 3. Зависимость парциального молярного объема воды V_w от $K_э$ в катионите КУ-2-8 (Н-форма) (1); в анионите АВ-17-8 (Cl-форма) (2) и в АВ-17 (ОН-форма) (3)

При повышении температуры определенную роль на увеличение энтропии начинает оказывать влияние разупорядочивания гидратных структур вблизи ионных пар «противоион – фиксированная группа» [19, 22]. Вызвано это уменьшением энергии ориентационного эффекта диполей воды за счет усиления броуновского движения. Подобные процессы характерны также для этанольных растворов (рис. 1а), ассоциаты которых более лабильны (по сравнению с гидратными структурами).

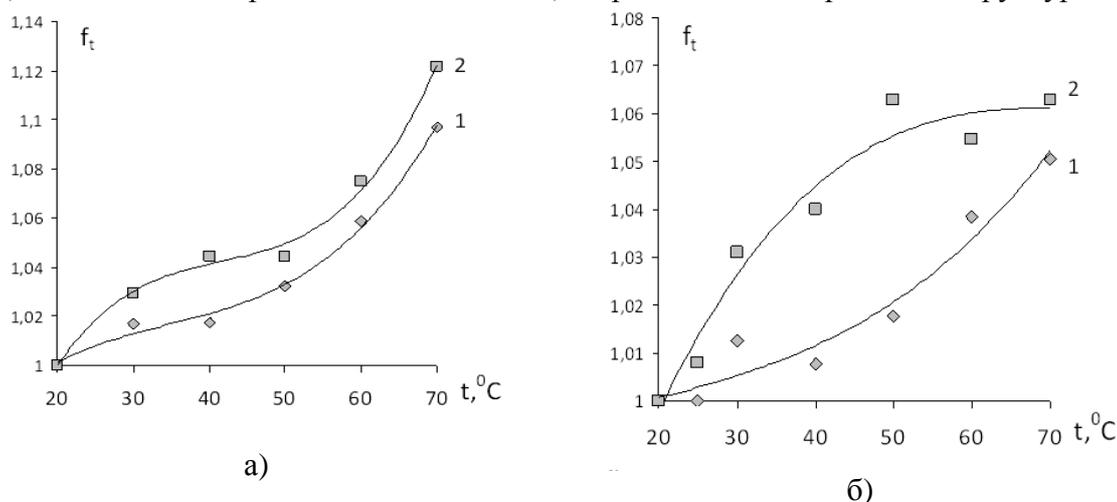


Рис. 4. Зависимость относительного объема гранул ионогенных сорбентов от температуры: 1) ВП 1Ап; 2) ВП 14К; а) в ректификованном спирте; б) в воде

Структура ионных пар «фиксированная группа – противоион» оказывает заметное влияние на объемные эффекты при воздействии температуры. Об этом свидетельствуют данные рис. 4. Гидратация и сольватация низкоосновных пиридиновых групп в спирте (кривые 1 а; 2 а) и в воде, анионита (кривая 1 б) ВП 1 Ап аналогичны друг другу. Однако, для амфолита ВП 14 К температурная кривая f_t в воде отличается, что может быть вызвано особенностями пиколиновой группировки, существующей в биполярной форме:

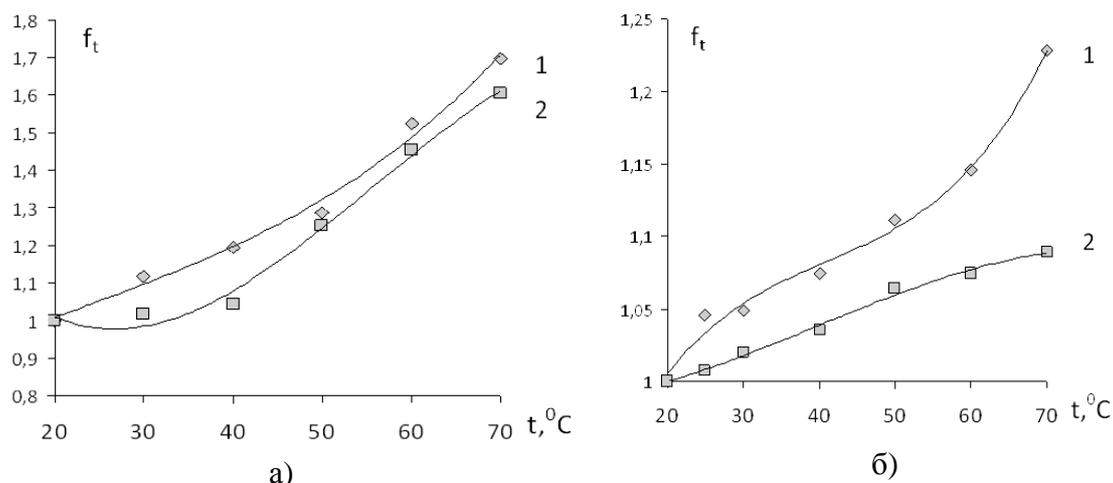


Рис. 6. Зависимость относительного объема гранул неионогенных сорбентов от температуры: 1) ПАА; 2) ПВС; а) в ректификованном спирте; б) в воде

Таблица 3. Эмпирические коэффициенты уравнения $f_i = ax^3 + bx^2 + cx + d$ изменения относительного объема гранул полимеров в диапазоне температур 20-70 °С и степень аппроксимации R^2

Полимер	Растворитель	a	b	c	d	R^2
ПАА	вода	3×10^{-6}	-4×10^{-4}	1.9×10^{-2}	0.765	0.992
ПАА	этанол	2×10^{-6}	2×10^{-4}	1.3×10^{-2}	0.802	0.990
ПВС	вода	5×10^{-7}	6×10^{-5}	3×10^{-4}	0.985	0.993
ПВС	этанол	-8×10^{-6}	1.3×10^{-4}	-5.3×10^{-2}	1.608	0.992
ВП 1 An	вода	2×10^{-7}	-1×10^{-5}	6×10^{-4}	0.992	0.952
ВП 1 An	этанол	1×10^{-6}	1.3×10^{-4}	-5.3×10^{-3}	0.937	0.994
ВП 14 К	вода	4×10^{-7}	-8×10^{-5}	6.3×10^{-3}	0.902	0.957
ВП 14 К	этанол	3×10^{-6}	-3×10^{-4}	14.7×10^{-3}	0.818	0.994
Wofatit AK 40	вода	-8×10^{-7}	1×10^{-4}	-5.6×10^{-3}	1.074	0.736
Wofatit AK 40	этанол	-1×10^{-7}	6×10^{-5}	-5×10^{-3}	1.078	0.953
Wofatit EA 60	вода	-6×10^{-7}	6×10^{-5}	-8×10^{-5}	0.983	0.856
Wofatit EA 60	этанол	-3×10^{-6}	5×10^{-4}	-18.9×10^{-3}	1.222	0.958
Wofatit ES tech	вода	9×10^{-7}	-9×10^{-5}	2.4×10^{-4}	0.980	0.900
Wofatit ES tech	этанол	3×10^{-6}	-4×10^{-4}	2×10^{-3}	0.730	0.975
AB 17 Cl ⁻	вода	-7×10^{-7}	1×10^{-4}	-7×10^{-3}	1.092	0.653
AB 17 Cl ⁻	этанол	1×10^{-6}	-2×10^{-4}	7.8×10^{-3}	0.904	0.631
C 120 E H ⁺	вода	-1×10^{-6}	2×10^{-4}	-11.2×10^{-3}	1.152	0.920
C 120 E H ⁺	этанол	-1×10^{-6}	2×10^{-4}	-8.9×10^{-4}	1.105	0.986

Характер набухания гранул отражает природу, в том числе химическую и физическую, поперечного связывания в гелях (наличие меж- и/или внутримолекулярных водородных связей, π - π -взаимодействий, Лондоновских, Ван-дер-Ваальсовых, электростатических взаимодействий)[7, 13, 18-20].

Набухание – не просто процесс проникновения малых молекул растворителя в фазу полимера и заполнение пустот в нем; набухание обязательно связано с изменением структуры полимера, приводящем к заметному изменению объема образца. Так, набухание в растворах гидрогелей приписывают разрыву водородных связей между карбоксильными или гидроксильными группами полимерных цепей. Нечувствительность к изменению температуры, в свою очередь, наводит на мысль, что меж- и/или внутримолекулярные водородные связи слишком сильны, чтобы вызвать изменение объема гранул.

Заключение

Нагревание может приводить к дополнительному структурированию, конформационным переходам. Эти явления, по всей видимости, сопровождаются либо сжатием, либо ступенчатым характером изменения размера гранул. Небольшое снижение объемного эффекта набухания ионитов при повышении температуры можно объяснить дегидратацией противоионов, которая вызывает уменьшение разности осмотических давлений между ионитом и раствором. Для поведения набухших ионитов при нагревании не последнюю роль играют электростатические взаимодействия.

В случае слабосшитых полимерных гелей, сжатие, как правило, вызвано усилением роли притяжения между звеньями полимерной сетки за счет гидрофобных взаимодействий или водородных связей, что приводит к вытеснению растворителя из геля в наружный раствор. Этот процесс является, по-видимому, фазовым переходом между фазами с различной конформацией субцепей геля и концентрацией сетчатого полимера, одна из которых соответствует набухшему гелю, а другая – сколлапсированному гелю.

Таким образом, ответ полимеров на изменение свойств среды, в частности, температуры, в конечном итоге обусловлен изменением баланса тех или иных гидрофобных и гидрофильных взаимодействий.

Список литературы

1. Фриман Д.Х. Изучение ионообменных систем с помощью микроскопии. В кн. Ионный обмен. Под ред. Я. Маринского. М.: Мир. 1968. С. 333.
2. Мягкой О.Н., Мелешко В.П., Рягузов А.И. О набухании ионитовых смол в изотопных разновидностях воды // Иониты и ионный обмен. М.: Наука. 1966. С. 3.
3. Шамрицкая И.П., Раильченко Н.А. Микроскопический метод определения удельных объемов ионообменных материалов // Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука. 1968. С. 213.
4. Селеменев В.Ф., Завьялова Т.А., Чикин Г.А., Шамрицкая И.П., Мелешко В.П. Об изменении физико-химических свойств анионита АВ-16 Г при очистке сахарных сиропов в рафинадном производстве // Теория и практика сорбционных процессов. 1972. Вып. 4. С. 5.
5. Шамрицкая И.П., Мелешко В.П., Матвеева М.В., Науменко Л.Ф. Некоторые детали кинетики набухания катионита КУ-2 в процессе ионного обмена // Теория и практика сорбционных процессов. 1971. Вып. 5. С. 25.

6.Ферапонтов Н.Б., Ковалева С.С., Рубин Ф.Ф. Определение природы и концентрации растворенных веществ методом набухающей гранулы // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 10. С. 1028.

7.Wang J.Q., Satoh M. A novel reversible thermo-swelling hydrogel // EXPRESS Polymer Letters. 2010. V. 4, № 7. P. 450.

8.История создания инвертированных микроскопов Nikon (http://tokyo-boeki.ru/wps/wp-content/uploads/2009/12/Ti_RUS_brochure.pdf).

9.Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Полянская Н.К., Рудакова Л.В., Селеменев В.Ф. Применение эффекта контракции гранул сульфокатионита для контроля содержания лизоцима в изотоническом растворе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 4. С. 699.

10. Кудухова И. Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Кинетика набухания гранул из ионогенных и неионогенных полимерных материалов в водно-спиртовых растворах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 4. С. 589.

11. Кудухова И. Г., Рудаков О.Б., Рудакова Л.В., Ферапонтов Н.Б. Новый способ контроля содержания воды в водно-спиртовых смесях, основанный на микрофотографическом измерении эффектов набухания полимерных гранул // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С. 759-761.

12. Кудухова И.Г., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Назаров В.М. Мультисенсорный микрофотографический способ определения воды в водно-спиртовых смесях // Вода: химия и экология. 2011. № 12. С. 89.

13. Карпюк Е.А., Коротких О.И., Гавлина О.Т., Иванов В. А. Влияние температуры на набухаемость полиакрилового и полиметакрилового катионитов // Журн. физич. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 557.

14. Никитина С.Ю., Кудухова И.Г., Рудаков О.Б. Применение ионообменных смол в сорбционной очистке этанола от микропримесей // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 5. С.786-.

15. Никитина С.Ю., Рудаков О.Б., Кудухова И.Г. Применение ионообменных смол для очистки пищевого этанола от сопутствующих примесей // Производство спирта и ликёроводочных изделий. 2011. № 4. С.17.

16. Мелешко В.П., Селеменев В.Ф., Корнеева Р.Н., Взаимодействие анионита АВ-16 Г с сахарозой // Теория и практика сорбционных процессов. 1975. Вып. 10. С. 51.

17. Селеменев В.Ф., Загородний А.А., Углянская В.А., Завьялова Т.А. Чикин Г.А. Гидратация и явление пересыщения аминокислот в ионообменниках // Журн. физич. химии. 1992. Т. 66. № 6. С. 1555.

18. Илюхина Е.А. Влияние температуры на обмен ионов и сорбцию воды на сшитых полиэлектролитах в процессах безреагентного разделения: дисс. ... кандидата химич. наук.- М. МГУ, 2008. 193 с.

19. Гантман А.И., Бутенко Т.Ю. Влагоемкость и набухаемость ионитов. IV. Температурная зависимость. // Журн. физич. химии. 1986. № 2. С. 460.

20. Марчевская Ю.М., Куриленко О.Д.. Зависимость кинетики набухания ионитов от температуры, дисперсности и природы растворителя. // Синтез и свойства ионообменных материалов. М.: Наука. 1968. 193 с.

21. Цюрупа М.П., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А. О колебательном характере процесса сорбции аминокислот на катионитах // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 996.

22. Селеменев В.Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит-вода-аминокислоты: дис. ... д-ра хим. наук. – Воронеж, 1993. 568 с.

23. Селеменев В.Ф. Практикум по ионному обмену / В.Ф. Селеменев, Г.В. Славинская, В.Ю. Хохлов, В.А. Иванов, В.И. Горшков, В.Д. Тимофеевская. Воронеж: ВГУ, 2004. 160 с.

24. Архангельский Л.К., Матерова Е.А. Взаимодействие ионообменных смол с водой // Физико-химические свойства растворов. Л.: ЛГУ, 1964. С. 163-199.

25. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р Шмольке. М.:Химия, 1976. 471 с.

Рудакова Людмила Васильевна - к.х.н., доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежской государственной медицинской академии, Воронеж, тел. (473)-2208185

Селеменев Владимир Федорович - д.х.н., зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета (473)-2208362

Рудаков Олег Борисович - д.х.н., зав. кафедрой физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, тел. (473)-2717617

Кудухова Инга Гайозовна – аспирант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Никитина Светлана Юрьевна – к.т.н., докторант кафедры физики и химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732) 717617

Rudakova Lyudmila V. - p.h.d., assistant professor of the chair of pharmaceutical chemistry and clinical pharmacy of Voronezh state medical academy, 394000, Voronezh, Student's str., 10. tel. (473)-2208185; vodoley65@mail.ru

Selemenev Vladimir F. – Doctor of Chemistry, head of the chair of analytical chemistry of Voronezh state university

Rudakov Oleg B. - Doctor of Chemistry, head of the chair of physics and chemistry of Voronezh state university of architecture and civil engineering, rudakov@vgasu.vrn.ru

Kudukhova Inga G. - post-graduate student of the chair of physics and chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, chemistry@vgasu.vrn.ru

Nikitina Svetlana Yu. - p.h.d., doctorate student of the chair of physics and chemistry Voronezh state university of architecture and civil engineering, chemistry@vgasu.vrn.ru