

Т. Н. Кропачева, Д. А. Иванов

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОВ В ВИНАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Ключевые слова: углеводы, вольтамперометрия, медный электрод, анализ вина.

Представлены результаты исследования электрохимического окисления ряда органических веществ, содержащихся в винах (глюкоза, фруктоза, этанол, винная кислота, яблочная кислота, лимонная кислота), на медном электроде в щелочной среде (0,5 моль/дм³ KOH). На циклической вольтамперограмме (ЦВА) меди в растворе KOH присутствуют анодные и катодные пики, связанных с последовательными переходами Cu(0) → Cu(I), Cu(I) → Cu(II), Cu(II) → Cu(III). При потенциалах выше +600 мВ (отн. Ag/AgCl/KCl (3,5 моль/дм³)) формируется обратимый пик, относящийся к паре Cu(III)/Cu(II), играющей важную роль в процессах электроокисления органических веществ. В присутствии всех органических веществ на ЦВА в области потенциалов +500 ... +700 мВ наблюдается значительный рост анодного тока. По способности к окислению исследуемые вещества можно расположить в ряд: глюкоза ≈ фруктоза > винная кислота > яблочная кислота ≈ лимонная кислота >> этанол. Определены аналитические характеристики исследуемых веществ (потенциалы и токи окисления), которые показали, что на определение углеводов в винах наибольшее мешающее влияние оказывают этанол и винная кислота. Для устранения влияния сопутствующих компонентов необходим правильный выбор потенциала (+560 мВ) при проведении измерений тока на ЦВА вина. Предложена вольтамперометрическая методика определения сахаров в винах, которая была апробирована на нескольких образцах виноградных вин (полусухое, полусладкое, сладкое). Результаты вольтамперометрического анализа согласуются с данными, полученными по стандартной титриметрической методике с использованием реактива Фелинга. Проведено сопоставление разработанного вольтамперометрического метода определения сахаров в винах с другими методами, используемыми в виноделии.

Т. N. Kropacheva, D. A. Ivanov

ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF CARBOHYDRATES IN WINES USING COPPER ELECTRODES

Keywords: carbohydrates, voltammetry, copper electrode, wine analysis.

The results of the study of electrochemical oxidation of a number of organic substances contained in wines (glucose, fructose, ethanol, tartaric acid, malic acid, citric acid) on a copper electrode in an alkaline medium (0.5 mol/dm³ KOH) are presented. On the cyclic voltammogram (CVA) of copper in KOH solution, there are anodic and cathodic peaks associated with successive transitions Cu(0) → Cu(I), Cu(I) → Cu(II), Cu(II) → Cu(III). At potentials above +600 mV (rel. Ag/AgCl/KCl (3.5 mol/dm³)) forms a reversible peak related to the Cu(III)/Cu(II) pair, which plays an important role in the processes of electrooxidation of organic substances. In the presence of all organic substances on the CVA in the range of potentials +500 ... +700 mV there is a significant increase in the anodic current. According to the oxidation ability, the studied substances can be arranged in a row: glucose ≈ fructose > tartaric acid > malic acid ≈ citric acid >> ethanol. The analytical characteristics of the substances under study (oxidation potentials and currents) were determined, which showed that ethanol and tartaric acid have the greatest interfering effect on the determination of carbohydrates in wines. In order to eliminate the influence of the accompanying components, the correct choice of potential (+560 mV) is necessary when measuring the current at the CVA of a wine. A voltammetric method for determining sugars in wines has been proposed, which has been tested on several samples of grape wines (semi-dry, semi-sweet, sweet). The results of the voltammetric analysis are consistent with the data obtained by the standard titrimetric method using the Fehling reagent. A comparison of the developed voltammetric method for determining sugars in wines with other methods used in winemaking is carried out.

Введение

Углеводы (сахара) являются одними из основных компонентов различных напитков, включая вина, где содержание сахаров (согласно ГОСТ 32030-2021) колеблется в пределах от менее, чем 4 г/дм³ (сухие вина) до более, чем 45 г/дм³ (сладкие вина). Основными углеводами виноградных вин являются фруктоза (содержание в соке ягод винограда 120-180 г/дм³), глюкоза (60-100 г/дм³) и сахароза (3-5 г/дм³) [1]. Определение содержания углеводов (сахаров) относится к числу основных анализов при оценке качества вина. Применяемый в виноделии титриметрический метод (ГОСТ 13192-73) определения сахаров с использованием реактива Фелинга (метод Бертрана, прямое титрование)

является длительным и трудоемким. В результате анализа определяется содержание в винепредуцирующих сахаров или, после проведения инверсии, валовое содержание сахара. Определение сахаров в винах методом ВЭЖХ (ГОСТ 33409-2015) позволяет определять содержание отдельных компонентов (сахароза, глюкоза, фруктоза, галактоза, арабиноза), однако, для этого требуется не всегда доступное и дорогостоящее оборудование. Альтернативой этим методам анализа может стать значительно более простой вольтамперометрический метод, основанный на способности углеводов к окислению. При этом в качестве рабочего электрода может быть использована металлическая медь, которая в

щелочных средах является превосходным катализатором для электроокисления многих органических веществ, включая углеводы. Электроды на основе меди и ее оксидов в форме компактного металла, наночастиц, композитных материалов и пр. были использованы для определения моносахаридов (глюкоза, фруктоза, галактоза, арабиноза) и дисахаридов (сахароза, ксилоза, лактоза) в модельных растворах и в реальных объектах [2–9]. Способность углеводов к окислению на медных электродах используется в устройствах типа «электронный язык» [10–12] и в амперометрических детекторах для ВЭЖХ и капиллярного электрофореза [13–15].

Целью настоящей работы являлось исследование электрохимического окисления на медном электроде наиболее распространенных в вине углеводов (глюкоза, фруктоза), а также ряда других органических веществ- макрокомпонентов вин и разработка методики амперометрического определения сахаров в винах.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось с использованием потенциостата-гальваностата ИПС-15-1 (НТФ «Вольта») методами циклической вольтамперометрии, и хроноамперометрии с использованием трехэлектродной схемы. В качестве рабочего электрода в работе использовался электрод из высокочистой меди в форме стержня с диаметром 2 мм, длиной 10 мм, впаянный в тefлоновый корпус. Противозлектродом служил платиновый электрод, а электродом сравнения – хлорид-серебряный электрод (3,5 моль/дм³ KCl), относительно которого приведены все потенциалы. Поверхность медного электрода очищалась механически с использованием шлифовальной шкурки и далее обезжиривалась этанолом и промывалась дистиллированной водой. Фоновым электролитом являлся водный раствор KOH с концентрацией 0,5 моль/дм³. Циклические вольтамограммы были получены при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с. Все использованные реактивы имели квалификацию «х.ч.». Их растворы готовились непосредственно перед проведением измерений.

Результаты и их обсуждение

На циклической вольтамограмме (ЦВА) меди в щелочной среде (рис.1), полученной в результате сканирования потенциала от -1000 до +1000 мВ, на анодной ветви кривой наблюдаются несколько пиков, связанных с последовательным переходом меди Cu(0) в степени окисления Cu(I), Cu(II), Cu(III) с образованием нерастворимых оксидов/гидроксидов (Cu₂O, CuO, Cu(OH)₂, Cu₂O₃, CuOOH), а также растворимых гидроксокомплексов отнесение которых, сделанное на основании литературных данных [16], представлено в таблице 1. При потенциалах выше +600 мВ на ЦВА формируется обратимый пик, относящийся к паре Cu(III)/Cu(II), играющей важную роль в процессах окисления органических веществ [8].

Из литературы известно, что углеводы легко окисляются на медных электродах в щелочной среде. [2-9]. Нами было исследовано электрохимическое окисление основных моносахаридов, содержащихся в виноградных винах, – глюкозы и фруктозы. На ЦВА в присутствии глюкозы в области потенциалов +500-+700 мВ наблюдается значительный рост тока, связанный с ее окислением (рис.1). Аналогичный изменения на ЦВА наблюдаются и в присутствии фруктозы. На хроноамперограмме при постепенном внесении в раствор щелочи раствора глюкозы наблюдается ступенчатый рост тока, вследствие окисления глюкозы (рис.2).

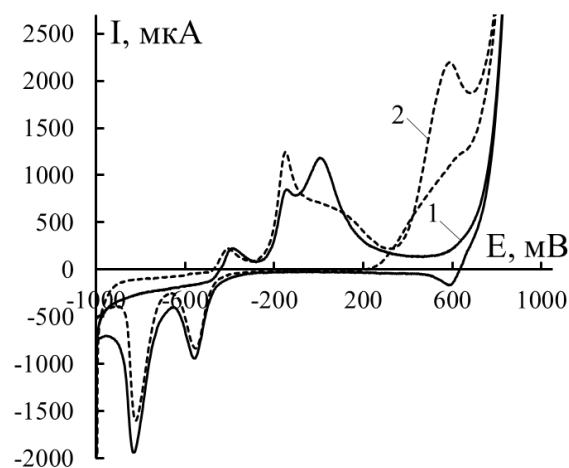


Рис. 1 – Циклическая вольтамограмма медного электрода в растворе KOH в отсутствие (1) и в присутствии глюкозы (2). Концентрация глюкозы 0,08 мас. %.

Fig. 1 – Cyclic voltammetry of copper electrode in KOH solution in the absence (1) and in the presence of glucose (2). Glucose concentration is 0.08 wt. %.

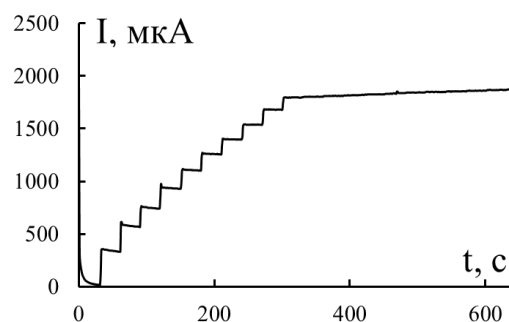


Рис. 2 – Хроноамперограмма медного электрода в растворе KOH при внесении последовательных добавок глюкозы. Концентрация глюкозы от 0 до 0,1 мас.%. Потенциал электрода +530 мВ

Fig. 2 – Chronoamperogram of the copper electrode in KOH solution during successive additions of glucose. Glucose concentration from 0 to 0.1 wt.%. The electrode potential is +530 mV

Согласно [6, 8], процесс окисления углеводов катализируется соединениями Cu(III),

образующимися на поверхности электрода в этой области потенциалов выше +600 мВ. Являясь альдозой, глюкоза легко окисляется по свободной альдегидной группе с образованием глюконовой кислоты. При более длительном электролизе раствора глюкозы могут образовываться продукты более глубокого окисления- глюкуроновая кислота, глюкаровая кислота (сахарная кислота), гликолевая кислота, муравьиная кислота [2, 8, 17]. Не смотря на то, что в составе фруктозы отсутствует альдегидная группа, однако, в щелочной среде происходит быстрая изомеризация фруктозы в глюкозу, и благодаря этому фруктоза также легко окисляется на медном электроде.

Таблица 1 – Отнесение пиков на циклической вольтамперограмме меди в среде KOH (0,5 моль/дм³)

Table 1 – Relation of peaks on the cyclic voltammetry (CVA) of copper in KOH medium (0.5 mol/dm³)

E, мВ	Электродный процесс
-440.... -390	$2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH}) + \text{e}^-$ $2\text{Cu}(\text{OH}) \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
-180... -70	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
0...+60	$\text{Cu}_2\text{O} + 6\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{Cu} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{HCuO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
+600... +700	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $2\text{CuO} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $\text{CuO} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOOH} + \text{e}^-$

Положения пиков окисления глюкозы и фруктозы близки (различие 10-20 мВ); с ростом содержания углеводов в растворе наблюдается незначительное анодное смещение пиков окисления (рис.3). Зависимость тока пика от концентрации углеводов в диапазоне 0,01- 0,2 % мас. носит линейный характер, причем, величина токов для глюкозы и фруктозы практически одинакова.

В составе вина присутствуют многочисленные органические вещества, способные к окислению, что может помешать анализу углеводов. Основным окисляющимся макрокомпонентом вин является этанол (содержание 10-12 об. %), а также органические гидрокси-кислоты, среди которых преобладают винная (содержание в вине 0,4-3,6 г/дм³), яблочная (0,1-0,6 г/дм³) и лимонная (0,1-0,9 г/дм³) [18].

Исследование электрохимического поведения этих веществ на медном электроде в щелочной среде показало их способность к окислению. При этом этанол окисляется при потенциалах значительно (на 150-200 мВ) более положительных, чем глюкоза (рис.3). Продуктами окисления этанола на медных

электродах является уксусный альдегид и уксусная кислота [8]. Органические кислоты окисляются также несколько хуже, чем глюкоза. Причем, наибольшей способностью к окислению обладает винная кислота, окисляющаяся до дигидроксималеиновой кислоты. В целом, по способности к окислению исследуемые вещества можно расположить в ряд: глюкоза ≈ фруктоза > винная кислота > яблочная кислота ≈ лимонная кислота >> этанол.

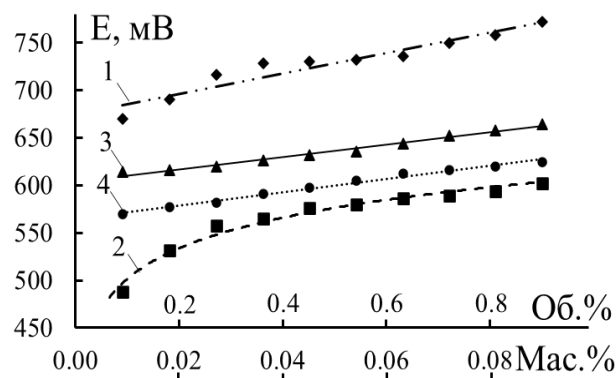


Рис. 3 – Потенциалы пиков окисления этанола (1), глюкозы (2), яблочной кислоты (3), винной кислоты (4) на ЦВА медного электрода в растворе KOH при различном содержании этих веществ в растворе (для этанола приведены об. %, для остальных – мас. %)

Fig. 3 – Potentials of oxidation peaks of ethanol (1), glucose (2), malic acid (3), tartaric acid (4) on CVA of copper electrode in KOH solution at different contents of these substances in solution (for ethanol are given vol. %, for others - wt. %)

Сопоставление потенциалов и токов окисления органических веществ (рис.3 и 4) с учетом их содержания в вине показывает, что наибольшее мешающее влияние на определению углеводов могут оказывать этанол и винная кислота. Избежать мешающего влияния этих компонентов позволяет измерение тока на ЦВА при потенциалах +550-+560 мВ, что было установлено данными ЦВА и хроноамперометрии для раствора глюкозы (0,1 мас.%) при введении в него различных концентраций этанола (0,1 – 1 об. %) и винной кислот (0,01- 0, 1 мас. %).

В качестве объектов анализа было взято несколько виноградных вин производства Республики Крым с различным содержанием сахара (табл.2). Для количественного химического определения редуцирующих углеводов по ГОСТ 13192-73 был использован реактив Фелинга (тартрат меди (II)), который окисляет редуцирующие углеводы с образованием кирпично-красного осадка оксида меди (I). При анализе красного вина использовался метод Бертрана, а при анализе белых вин- метод прямого титрования. Процедура инверсии сахаров в вине не проводилась, поскольку она не требуется при анализе виноградных вин.

Вольтамперометрическое определение содержания редуцирующих углеводов в вине проводилось на основании сопоставления величин токов окисления на ЦВА вина (рис. 5) и стандартных растворов глюкозы и фруктозы. Для проведения анализа, в зависимости от предполагаемого содержания сахара, проба вина разбавлялась в 40–100 раз раствором КОН. Концентрация сахара в анализируемой пробе вина была близка к концентрации глюкозы и фруктозы в стандартных растворах (~0,05 % мас.). Измерение тока окисления на ЦВА вина проводилось при оптимальных потенциалах (+550 мВ и +560 мВ).

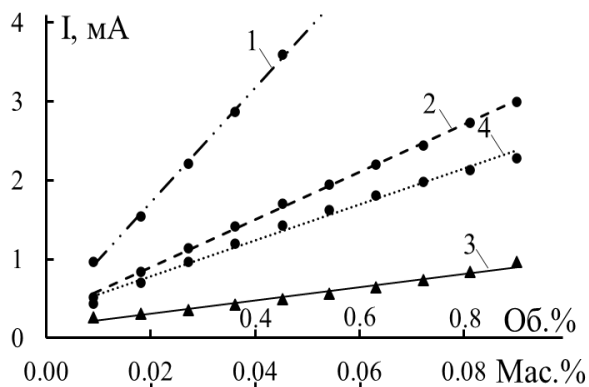


Рис. 4 – Зависимость токов пика окисления этанола (1), глюкозы (2), яблочной кислоты (3), винной кислоты (4) на ЦВА медного электрода в растворе КОН от их содержания в растворе (для этанола – об. %, для остальных – мас. %)

Fig. 4 – Dependence of oxidation peak currents of ethanol (1), glucose (2), malic acid (3), tartaric acid (4) on the CVA of copper electrode in KOH solution on their content in solution (for ethanol - vol. %, for others - wt. %)

Для расчета содержания сахара в вине использовалось среднее значение, полученное на основании расчетов по глюкозе и фруктозе.

Полученные результаты (табл.2) показывают хорошую сходимость полученного значения с данными химического анализа по аттестованной методике (ГОСТ 13192-73) и с данными, указанными производителем вина. При этом вольтамперометрический метод является чувствительным (нижняя граница определяемых концентраций углеводов 0,05 г/дм³) и экспрессным (время анализа – несколько минут). Этот метод не требует пробоподготовки вина, и единственным используемым реактивом является щелочь. Вольтамперометрический метод базируется на недорогом (в отличие от ВЭЖХ) доступном оборудовании (потенциостат, полярограф, вольтамперометрический анализатор любой модели), а в качестве материала рабочего электрода используется недорогой материал –металлическая медь (табл.3).

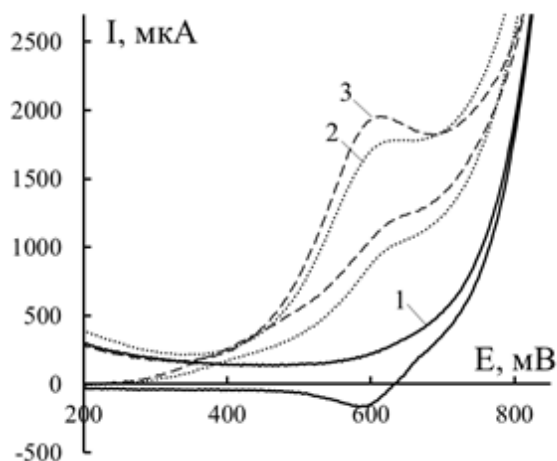


Рис. 5 – Циклическая вольтамперограмма медного электрода в растворе КОН в отсутствии (1) и присутствии полусухого (2) и сладкого (3) вина

Fig. 5 – Cyclic voltammetry of copper electrode in KOH solution in the absence (1) and presence of semi-dry (2) and sweet (3) wine

Таблица 2 – Результаты анализа углеводов в винах

Table 2 – Results of carbohydrate analysis in wines

Вино	Содержание сахара, г/ дм ³	
	ГОСТ 13192-73	Вольтамперометрия
Красное полусухое вино “Каберне” Спирт 11% Сахар 10 г/дм ³ *	16,5± 0,4	16,9 ±1,1
Белое ординарное полусладкое вино “Мускатный букет” Спирт 10-12% Сахар 30-40 г/дм ³	36,8 ± 0,6	39,4 ± 2,5
Мускатное белое сладкое вино “Исторический Крым” Спирт 9-11% Сахар 55-65 г/дм ³	62,8± 0,9	59,6 ±3,4

Таким образом, проведенное исследование электрохимического окисления на медном электроде в щелочной среде основных органических веществ-макрокомпонентов, содержащихся в винах, показало возможность селективного определения содержания сахаров в виноградных винах. Предлагаемый вольтамперометрический метод может быть использован в дополнении к аттестованным методам анализа сахаров, используемых в виноделии.

Таблица 3 – Сопоставление методов анализа углеводов в винах

Table 3 – Comparison of methods for analyzing carbohydrates in wines

Параметры	Титриметрия ГОСТ13192-73	Хроматография ГОСТ 33409-2015	Вольт-амперометрия (наст работа)
Диапазон определяемых концентраций, г/дм ³	> 10 прямое титрование	0,5–5,0	0,1–1,0
	0,5 – 3,0 метод Бертрана		
Относительная погрешность, %	1, 5 прямое титрование	9–14	5– 6
	2,4 метод Бертрана		
Селективность	Высокая	Очень высокая	Средняя
Используемые реактивы	NaOH CuSO ₄ H ₂ C ₄ H ₄ O ₆ NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ KMnO ₄	Ацето-нитрил	NaOH
Используемое оборудование	Химическая посуда для объемного анализа	Жидкостной хрома- тограф	ВА анализатор Потенциостат
Время анализа	~1 час	~1 час	~10 мин

Литература

1. Л.П. Трошин, В.М. Чаусов, Л.Я. Родионова, *Научный журнал КубГАУ*, **109**, 5, 781-800 (2015).
2. M.Z. Luo, R.P. Baldwin, *J.Electroanal.Chem*, **387**, 87-94 (1995).
3. N. Toro, T.Ruzgas, L.Gordon, *J.Electroanal. Chem* **464**, 252-258 (1999).
4. K.B.Male, S Hrapovic, D. Wang, J.H.T. Luong. *Anal. Chim. Acta*, **561**, 35-41 (2004).
5. H.Mohammadi, A.Amine, M El Rhazi, C.M.A. Brett, *Talanta* **62**, 951-958 (2004).
6. F.V.U.Santos, L.L. Paim, J.L. Silva, N.R.Stradiotto, *Fuel*, **163**, 112-121 (2016).
7. H. Zhang, Y. Yu, X.Shen, X.Hu, *New J. Chem.*, **44**, 1993-2000 (2020).
8. Л.Ю. Мартынов, А.О. Наумова, Н.К. Зайцев, И.Ю. Ловчиновский, *Тонкие химические технологии*, **11**, 5, 26-41 (2016).
9. Б.Б. Махмутов, Ю.А. Ким, *Биологические науки*, **4**, 17-24 (2021).
10. J.Wu, J.Liu, M. Fu, G. Li, Z. Lou, *Sensors*, **6**, 529-536 (2005).
11. W.Nowakowski, M.Bertotti, T.R.L.C. Paixao, *Microchem. J.*, **99**, 145-151 (2011).
12. *Проблемы аналитической химии. Том 14. Химические сенсоры*/под ред. Ю.Г. Власова. Наука, Москва, 2010. 399 с.
13. T. Kappes, P.C. Hauser, *Analyst*, **124**, 1035-1039, (1999).
14. L.Naggy, G.Nagy, P.Hajos *Sensors and Actuators*, **76**, 494-499 (2001).
15. Г. Хенце, *Полярграфия и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика*. БИНОМ, Москва, 2008. 284 с.
16. S.D. Giri, A.Sarkar, *J.Electrochem.Soc.*, **163**, 3, H252-H259 (2016).
17. G. Moggia, T. Kenis, N. Daems, T. Breugelmans *ChemElectroChem*, **7**, 1, 86-95 (2020).
18. А.Я. Яшин, Я.И. Яшин, А.Н. Веденин, *Аналитика*, **10**, 1, 38-52 (2020).

References

1. L.P. Troshin, V.M. Chausov, L.Y. Rodionova, *Scientific Journal of KubSAU*, 109, 5, 781-800 (2015).
2. M.Z. Luo, R.P. Baldwin, *J.Electroanal.Chem*, 387, 87-94 (1995).
3. N. Toro, T. Ruzgas, L. Gordon, *J.Electroanal. Chem* 464, 252-258 (1999).
4. K.B.Male, S Hrapovic, D. Wang, J.H.T. Luong. *Anal. Chim. Acta*, 561, 35-41 (2004).
5. H.Mohammadi, A.Amine, M El Rhazi, C.M.A. Brett, *Talanta* 62, 951-958 (2004).
6. F.V.U.Santos, L.L. Paim, J.L. Silva, N.R.Stradiotto, *Fuel*, 163, 112-121 (2016).
7. H. Zhang, Y. Yu, X.Shen, X.Hu, *New J. Chem.*, 44, 1993-2000 (2020).
8. L.Y. Martynov, A.O. Naumova, N.K. Zaitsev, I.Yu. Lovchinovsky, *Fine Chemical Technologies*, 11, 5, 26-41 (2016).
9. B.B. Makhmutov, Y.A. Kim, *Biological Sciences*, 4, 17-24 (2021).
10. J. Wu, J. Liu, M. Fu, G. Li, Z. Lou, *Sensors*, 6, 529-536 (2005).
11. W.Nowakowski, M.Bertotti, T.R.L.C. Paixao, *Microchem. J.*, 99, 145-151 (2011).
12. Problems in analytical chemistry. Vol. 14. *Chemical sensors*/edited by Y.G. Vlasov. Nauka, Moscow, 2010. 399 p.
13. T. Kappes, P.C. Hauser, *Analyst*, 124, 1035-1039, (1999).
14. L.Naggy, G.Nagy, P.Hajos *Sensors and Actuators*, 76, 494-499, (2001).
15. G. Henze, *Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice*. BINOM, Moscow, 2008. 284 p.
16. S.D. Giri, A. Sarkar, *J.Electrochem.Soc.*, 163, 3, H252-H259 (2016).
17. G. Moggia, T. Kenis, N. Daems, T. Breugelmans *ChemElectroChem*, 7, 1, 86-95 (2020).
18. A. Yashin, Y. I. Yashin, A. N. Vedenin, *Analitika*, 10, 1, 38-52 (2020).

© Т. Н. Кропачева – кандидат химических наук, доцент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: krop@uni.udm.ru; Д. А. Иванов – студент, кафедра фундаментальной и прикладной химии, Институт естественных наук, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», e-mail: donay_ivanov@mail.ru.

© T.N. Kropacheva – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, department of Fundamental and Applied Chemistry, Institute of Natural Sciences (INS), Udmurt State University (USU), e-mail: krop@uni.udm.ru; D. A. Ivanov – Student, the Fundamental and Applied Chemistry department, INS, USU, e-mail: donay_ivanov@mail.ru.