

А.Л. Лобачев, Н.А. Редькин, Ю.В. Трифонова<sup>1</sup>

## АНАЛИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ НА ПРИМЕРЕ ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕДСТВА "ПЕНТАЛГИН" МЕТОДАМИ ТСХ И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИИ

Проведено определение качественного состава многокомпонентных лекарственных препаратов "Пенталгин" и "Пенталгин ICN" методами ТСХ и ИК-Фурье спектроскопии. Показано, что использование только ТСХ или только ИК-Фурье спектроскопии не позволяет однозначно идентифицировать основные компоненты лекарственных средств. Была предложена схема идентификации, включающая стадии выделения определяемых компонентов, разделения их с помощью ТСХ с последующей экстракцией компонентов и определением методом ИК-Фурье спектроскопии. Сочетание двух указанных методов позволяет разделить и идентифицировать практически все наиболее важные компоненты смеси.

**Ключевые слова:** ИК-Фурье спектроскопия, ТСХ, сочетание методов, пенталгин, схема идентификации, качественный анализ, лекарственные препараты, таблетки, парацетамол, метамезол натрия, дротаверина гидрохлорид.

## Введение

В настоящее время чрезвычайно актуальными являются контроль качества фармацевтических препаратов (как сырья, так и готовой продукции) и надежное выявление фальсификатов.

При входном контроле качества сырья требуется определить подлинность субстанции, а также состав вспомогательных веществ, использующихся в производстве лекарственных препаратов. Объектами анализа являются, таким образом, не только индивидуальные вещества, но и их смеси, содержащие несколько компонентов. При анализе многокомпонентных препаратов необходимо определить содержание в образцах всех компонентов, заявленных производителем.

В фальсифицированных лекарственных препаратах действующие вещества могут быть заменены на более дешевые и менее эффективные, а могут и вовсе отсут-

<sup>1</sup>© Лобачев А.Л., Редькин Н.А., Трифонова Ю.В., 2015

Лобачев Анатолий Леонидович (lobachev@samsu.ru), Редькин Николай Анатольевич (xiredn@mail.ru), кафедра аналитической и экспертной химии, Самарский государственный университет, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

Трифопова Юлия Владимировна (lady.trifonova@yandex.ru), кафедра физической химии и хроматографии, Самарский государственный университет, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

ствовать. Такие препараты не обладают нужными свойствами и для их выявления требуются экспрессные и точные методы.

В криминалистической практике чаще всего необходимо анализировать лекарственные препараты неизвестного состава, для этого необходимы достаточно экспрессные методы.

Для анализа многокомпонентных смесей используют методы рамановской спектроскопии и масс-спектрометрии [1], ионной хроматографии [2], газовой хроматографии с МС-детектированием [3], флуориметрический метод [4].

Для качественного анализа состава многокомпонентных лекарственных препаратов используют методы ВЭЖХ [5–7], ГЖХ [8], ТСХ [9], термогравиметрический метод [10], спектрофотометрию и денситометрию [11], сочетание ВЭЖХ и масс-спектрометрии [12], сочетание ТСХ и денситометрических методов [13].

Пенталгины — комбинированные препараты, оказывающие анальгезирующее, противовоспалительное, спазмолитическое, жаропонижающее действие. В состав пенталгинов, в зависимости от марки, могут входить такие лекарственные субстанции, как парацетамол, метамизол натрия, напроксен, дротаверин. Для анализа препарата "Пенталгин" используют методы ВЭЖХ [14; 15] и ТСХ [16].

Все чаще в лабораториях контроля качества лекарственных средств используют метод ИК-Фурье спектроскопии. Преимуществами данного метода являются высокая экспрессность, точность и простота проведения анализа. Реализация метода, как правило, не требует стандартов и предварительной пробоподготовки.

Во всех фармакопейных статьях РФ метод ИК-спектроскопии рекомендуется для определения подлинности субстанций и готовых лекарственных форм. Однако при анализе многокомпонентных препаратов спектры компонентов могут накладываться и тем самым искажать суммарный спектр, что не позволяет, используя только ИК-спектроскопию, определить все компоненты, входящие в состав препарата. Необходимо провести предварительное разделение компонентов этих лекарственных препаратов с помощью ТСХ, а лишь затем провести их точную идентификацию с использованием ИК-Фурье спектроскопии.

Целью данной работы являлась разработка общего подхода к идентификации компонентов сложных лекарственных препаратов на примере пенталгинов с использованием сочетания методов тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии.

## Экспериментальная часть

ИК-спектры исследуемых лекарственных препаратов записывали на ИК-Фурье спектрометре SPECTRUM 100 фирмы PerkinElmer (США) с использованием метода прессования исследуемых образцов в таблетки с бромидом калия. Для приготовления таких таблеток небольшое количество анализируемого вещества (5–10 мг) смешивали с бромидом калия в соотношении 1:300–1:500, перетирали в агатовой ступке до получения однородного порошка, который переносили в пресс-формы, и прессовали таблетки с помощью ручного пресса. Полученные полупрозрачные таблетки помещали в ИК-Фурье спектрометр и записывали спектр.

Условия ТСХ-разделения: 1. Экстрагировали компоненты 1 мл воды. 2. Неподвижная фаза — пластина для ТСХ ПТСХ-П-А-УФ (Sorbfil, Россия). 3. Подвижная фаза — смесь органических растворителей. 4. Восходящая тонкослойная хроматография с предварительным насыщением камеры. 5. Объем проб — 0,05–0,1 мл. 6. Проявление в УФ свете при длине волны 254 и 356 нм.

Зоны компонентов после их разделения вырезали с ТСХ пластин. Сорбент с этих зон переносили в центрифужные пробирки, добавляли 1 мл ацетона и центрифугировали. Экстракцию компонентов с сорбента проводили трижды, используя по 1 мл ацетона. Экстракты объединяли, выпаривали, а полученный остаток перетирали с бромидом калия. Полученную смесь прессовали в таблетку и записывали ИК-спектр.

## Обсуждение результатов

Анализ многокомпонентных смесей является весьма сложной задачей, для решения которой наиболее целесообразно использовать методы ВЭЖХ-МС и ГХ-МС. Но на практике такой подход встречает ряд существенных препятствий. Так, оборудование для реализации данных методов анализа является весьма дорогим и имеется далеко не во всех лабораториях, поэтому необходима разработка более дешевых и доступных методов анализа многокомпонентных образцов, которые могут быть реализованы на оборудовании, доступном для большинства аналитических лабораторий.

Нами предложен алгоритм идентификации компонентов сложных смесей с использованием сочетания методов ИК-Фурье спектроскопии и ТСХ.

Анализ включает следующие стадии:

1. Запись ИК-спектра исходного образца.
2. Подбор растворителя (экстрагента) с одновременной записью спектров как осадка, так и раствора.
3. Подбор оптимальных условий для ТСХ-разделения компонентов.
4. Извлечение зон компонентов с ТСХ-пластины и идентификация их по библиотекам ИК-спектров.

ИК-спектр образца позволяет сделать предположения о наличии различных классов соединений по групповым частотам. Этот спектр также широко используется на втором этапе анализа.

При подборе экстрагента необходимо использовать ряд растворителей, начиная с неполярных (гексан, гептан) и заканчивая сильнополярными (вода, спирты и др.), с целью максимального извлечения компонентов. Для осадков и экстрактов, упаренных досуха на воздухе или в вакууме, также необходимо записать ИК-спектры и сравнивать их со спектром исходного компонента.

Данная процедура позволяет по интенсивности и набору частот в спектрах выбрать наиболее подходящий растворитель (или несколько экстрагентов), а зачистую и идентифицировать некоторые компоненты пробы, например, полимерные составляющие.

Для метода ТСХ наиболее важной задачей является также подбор оптимального состава подвижной фазы, который позволит наиболее полно разделять компоненты. Так как априорно предполагается, что о природе аналитов нет достоверных сведений, то подбор оптимальной хроматографической системы целесообразно проводить, начиная с неполярных и заканчивая полярными однокомпонентными подвижными фазами. Двух- и трехкомпонентные фазы подбираются на основании количества зон компонентов, обнаруженных на хроматограмме, и значений их  $R_f$ .

На заключительной стадии анализа зоны компонентов экстрагируют с ТСХ-пластины для исключения мешающего воздействия сорбента и записывают их ИК-

спектры. При наличии соответствующих библиотек идентификация компонентов проводится с достаточно высокой надежностью.

Характеристики анализируемых лекарственных препаратов представлены в табл. 1.

Таблица 1

## Исследуемые лекарственные препараты

№	Название	Производитель	Состав таблетки
1	Пенталгин	ОАО "Фармстандарт-Томскхимфарм", Россия, ЛСР-005571/10	Парацетамол 325 мг, напроксен 100 мг, кофеин безводный 50 мг, дротаверина гидрохлорид 40 мг, фенирамина малеат, 10 мг
2	Пенталгин ICN	ОАО "Фармстандарт-Лексредства", Россия, Р № 000343/01	Метамезол натрия 300 мг, парацетамол 300 мг, кофеин 50 мг, Кодеина фосфат 8 мг, Фенобарбитал 10 мг
3	Анальгин	ОАО "Асфарма", Россия, ЛСР-007019/08	Метамезол натрия 500 мг
4	Панадол	ГлаксоСмитКляйн Дангарван Лтд, Ирландия, П № 014409/01	Парацетамол 500 мг
5	Налгезин	КРКА, Словения, П № 014103/01	Напроксен 275 мг
6	Но-шпа	Хиноин завод фармацевтических и химических продуктов ЗАО, Венгрия, П № 011854/02	Дротаверина гидрохлорид 40 мг

Для достижения поставленной цели нами были изучены ИК-спектры исходных лекарственных препаратов (рис. 1), из которых видно, что спектры "Пенталгина" и "Пенталгина ICN" практически совпадают со спектром "Панадола".

Это объясняется тем, что именно парацетамол является основным действующим веществом этих образцов, и его спектр перекрывает сигналы от других компонентов, таких как напроксен и дротаверин. Вместе с тем уширение спектра "Пенталгина ICN" в области 1100–1300 см<sup>-1</sup> связано с влиянием анальгина, присутствующего в данном препарате практически в такой же концентрации, что и парацетамол.

Сложный характер спектров "Пенталгина" и "Пенталгина ICN" не позволяет лишь с использованием ИК-Фурье спектроскопии определить, какие компоненты в них входят. Именно поэтому нами было предложено провести предварительное разделение всех действующих компонентов этих лекарственных препаратов с помощью ТСХ, а затем провести их идентификацию с использованием ИК-спектров.

Разделение компонентов лекарственных препаратов проводили с использованием пластин для ТСХ с силикагелем и подвижных фаз, состоящих из воды, орга-

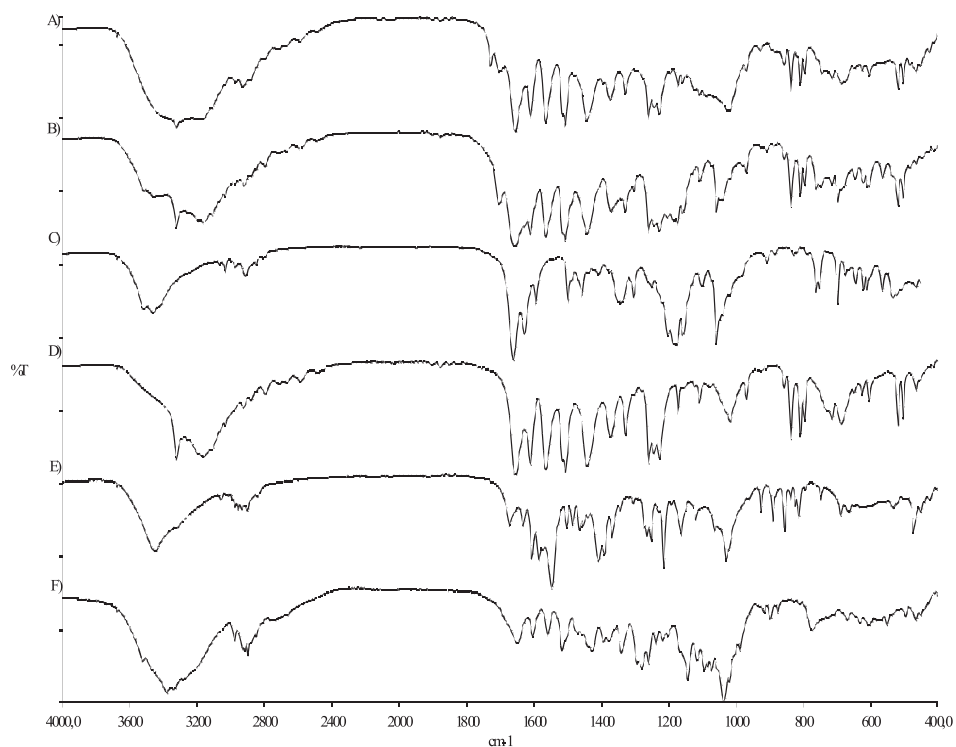


Рис. 1. ИК-спектры исследуемых соединений: пенталгин (А), пенталгин ICN (В), анальгин (С), панадол (D), налгезин (Е), дротаверин (F)

нических растворителей и их смесей. При использовании в качестве подвижной фазы *n*-гексана,  $R_f$  всех компонентов оказался равен 0. В хлороформе, толуоле и бензоле не удалось разделить Пенталгины на отдельные компоненты. Наилучшие результаты разделения компонентов смесей было достигнуто в таких подвижных фазах, как вода, ацетон, уксусная кислота, этилацетат, ацетонитрил. Значения  $R_f$  для компонентов лекарственных препаратов представлены в табл. 2.

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, не все компоненты Пенталгинов были зафиксированы на хроматограммах. Это может быть следствием как неполного извлечения препаратов водой, так и следствием их низкого содержания в препарате. Вместе с тем из данных ТСХ видно, что, используя в качестве подвижных фаз ацетон или этилацетат, можно однозначно идентифицировать парацетамол ( $R_f = 0,80$  или  $0,61$  для этих подвижных фаз соответственно).

Чтобы устранить возможные ошибки в идентификации соединений, нами были получены ИК-спектры всех зон, полученных при разделении "Пенталгинов" с использованием ацетона в качестве подвижной фазы.

Сравнение спектров экстракта хроматографической зоны с  $R_f$  равным 0,80 с библиотечными спектрами (рис. 2) подтвердило, что этой зоне соответствует парацетамол. А зоне с  $R_f$  равным 0,63 — дротаверин (рис. 3).

Идентификация компонентов "Пенталгина", которые на хроматограмме (ПФ — ацетон) дают хроматографические зоны с  $R_f = 0,47$  и  $0,05$ , не может быть проведена с использованием только ТСХ, так как для этих компонентов отсутствуют стандарты. Вместе с тем сравнение спектров этих компонентов показало, что

Таблица 2

**R<sub>f</sub> компонентов исследуемых лекарственных препаратов**

Лек. Препарат	Подвижная фаза				
	Вода	Ацетон	Уксусная к-та	Этилацетат	Ацето- нитрил
Пенталгин	0,71	0,08	0,89	0,71	0,80
	0,52	0,63	0,77	0,61	0,70
		0,47	0,65	0,29	0,17
Пенталгин ICN	0,72	0,80	0,77	0,61	0,80
	0,52	0,63	0,65	0,29	0,47
	0,17		0,05		0,39
Анальгин	0,91	0,63	0,83	0,24	0,27
	0,26	0,13	0,29	0	
Панадол	0,45	0,80	0,70	0,59	0,60
Налгезин	0,83	0,42	0,83	0,42	0,71
					0,36
Но-шпа	0,01	0,64	0,63	0,91	0,77
				0,79	0,05

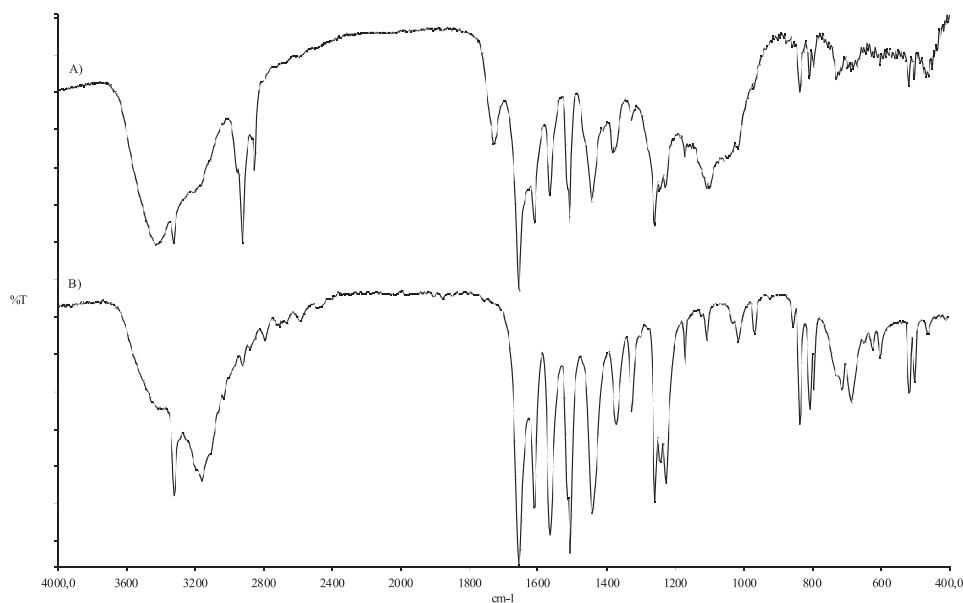


Рис. 2. ИК-спектры хроматографической зоны с R<sub>f</sub> = 0,80 (подвижная фаза — ацетон) (А) и библиотечный спектр парацетамола (В)

они, весьма вероятно, являются кофеином и малеатом фенирамина, которые также присутствуют в "Пенталгине".

Аналогичным путем можно провести идентификацию разделенных с помощью ТСХ компонентов лекарственного препарата "Пенталгин ICN".

Таким образом, можно утверждать, что идентификация компонентов лекарственных препаратов с использованием сочетания методов ТСХ и ИК-Фурье спек-

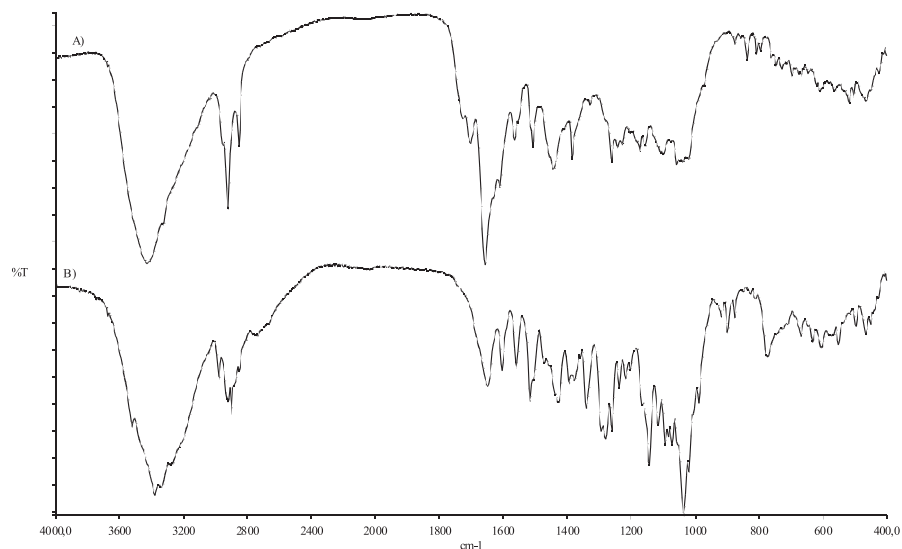


Рис. 3. ИК-спектры хроматографической зоны с  $R_f = 0,63$  (подвижная фаза — ацетон) (А) и библиотечный спектр дротаверина гидрохлорида (В)

трометрии дает надежные результаты и может быть применима даже для таких компонентов, стандарты которых являются очень дорогими или практически недоступными.

## Выводы

1. Исследованы возможности применения сочетания тонкослойной хроматографии и ИК-Фурье спектromетрии в качественном анализе лекарственных препаратов. Записано и проанализировано более 100 ИК спектров, изучено более 20 одно- и многокомпонентных подвижных фаз для тонкослойной хроматографии, определены значения  $R_f$  компонентов препаратов Пенталгина, Пенталгина ICN, Анальгина, Панадола, Налгезина, Но-шпы.

2. Показано, что, используя лишь данные ИК-спектromетрии, невозможно идентифицировать компоненты, входящие в состав "Пенталгинов", так как сигналы панадола перекрывают линии поглощения других компонентов. Использование сочетания методов ТСХ и ИК-Фурье спектromетрии позволяет провести разделение компонентов лекарственных препаратов и надежно идентифицировать отдельные компоненты по их ИК-спектрам.

## Литература

- [1] Lamshuft M., Ivanova B.B., Spittler M. Chemical identification and determination of sulfonamides in n-component solid mixtures within THz-region-Solid-state Raman spectroscopic and mass spectrometric study // J. Talanta. 2011. V. 85. P. 2562–2575.
- [2] Physicochemical characterization of smoke aerosol during large-scale wildfires: Extreme event of August 2010 in Moscow / O. Popovicheva [et al.] // Atmospheric Environment. 2014. V. 96. P. 405–414.

- [3] Lingni Miao, Wensheng Cai, Xueguang Shao Rapid analysis of multicomponent pesticide mixture by GC-MS with the aid of chemometric resolution // *J. Talanta*. 2011. V. 83. P. 1247–1253.
- [4] Digambara Patra, Mishra A.K. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorimetric method // *J. Talanta*. 2001. V. 55. P. 143–153.
- [5] A fast ultra high pressure liquid chromatographic method for qualification and quantification of pharmaceutical combination preparations containing paracetamol, acetyl alicyclic acid and/or antihistaminics / E. Deconinck [et al.] // *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2011. V. 56. P. 200–209.
- [6] Голубицкий Г.Б., Иванов В.М. Анализ многокомпонентных лекарственных препаратов при помощи микроколоночных хроматографов серии "Милихром" // *Вестник Московского университета*. 2008. Т. 49. № 8. С. 246–250.
- [7] RP-HPLC-DAD method for the determination of phenylephrine, paracetamol, caffeine and chlorpheniramine in bulk and marketed formulation / A.P. Dewani [et al.] // *Arabian Journal of Chemistry*. 2013. V. 30. P. 1–8.
- [8] Хроматографический анализ многокомпонентного лекарственного сиропа "Пассифит" / Г.Б. Голубицкий [и др.] // *Ж. аналитической химии*. 2008. Т. 63. № 5. С. 524–531.
- [9] Simultaneous determination of olanzapine and fluoxetine hydrochloride in capsules by spectrophotometry, TLC-spectrodensitometry and HPLC / M.A. Tantawy [et al.] // *J. of Advanced Research*. 2013. V. 4. P. 173–180.
- [10] Simultaneous determination of paracetamol and codeine phosphate in tablets by TGA and chemometrics / M. Khanmohammadi [et al.] // *J. Thermochemica Acta*. 2012. V. 530. P. 128–132.
- [11] Validated spectrophotometric and spectrodensitometric methods for determination of a ternary mixture of analgesic drugs in different dosage forms / N.W. Ali [et al.] // *J. Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*. 2012. V. 50. P. 99–109.
- [12] Liquid chromatography coupled with time-of-flight and ion trap mass spectrometry for qualitative analysis of herbal medicines / X.F. Chen [et al.] // *J. of Pharmaceutical Analysis*. 2011. V. 1. P. 235–245.
- [13] Mostafa N.M. Stability indicating method for the determination of paracetamol in its pharmaceutical preparations by TLC densitometric method // *J. of Saudi Chemical Society*. 2010. V. 14. P. 341–344.
- [14] Голубицкий Г.Б., Басова Е.М., Иванов В.М. Влияние нагрузки на колонку на правильность результатов анализа таблеток "Пенталгин Н" методом градиентной высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Ж. аналитической химии*. 2008. Т. 63. № 3. С. 279–283.
- [15] Голубицкий Г.Б., Иванов В.М. Количественный анализ некоторых лекарственных препаратов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // *Ж. Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. 2009. Т. 50. № 4. С. 261–266.
- [16] Паньжин В.С., Будко Е.В., Голубицкий Г.Б. Применение ТСХ для контроля качества многокомпонентных препаратов "Пенталгин ФС" и "Пенталгин Н" // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. № 8. С. 25–27.

## References

- [1] Lamshuft M., Ivanova B.B., Spitteller M. Chemical identification and determination of sulfonamides in n-component solid mixtures within THz-region-Solid-state Raman spectroscopic and mass spectrometric study. *J. Talanta*, 2011, no. 85, pp. 2562–2575.



- [2] Popovicheva O. [et al.] Physicochemical characterization of smoke aerosol during large-scale wildfires: Extreme event of August 2010 in Moscow. *Atmospheric Environment*, 2014, no. 96, pp. 405–414.
- [3] Lingni M., Wensheng C., Xueguang S. Rapid analysis of multicomponent pesticide mixture by GC-MS with the aid of chemometric resolution. *J. Talanta*, 2011, no. 83, pp. 1247–1253.
- [4] Digambara P., Mishra A.K. Investigation on simultaneous analysis of multicomponent polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in water samples: a simple synchronous fluorimetric method. *J. Talanta*, 2001, no. 55, pp. 143–153.
- [5] Deconinck E. [et al.] A fast ultra high pressure liquid chromatographic method for qualification and quantification of pharmaceutical combination preparations containing paracetamol, acetyl alicyclic acid and/or antihistaminics. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2011, no. 56, pp. 200–209.
- [6] Golubitskiy G.B., Ivanov V.M. Analysis of multicomponent drugs using microcolumn chromatograph series "Milichrom". *Journal Vestnik Moskovskogo universiteta* [Vestnik of Moscow State University], 2008, no. 8, pp. 246–250 [in Russian].
- [7] Dewani A.P. [et al.]. RP-HPLC-DAD method for the determination of phenylephrine, paracetamol, caffeine and chlorpheniramine in bulk and marketed formulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 2013, no. 30, pp. 1–8.
- [8] Golubitskiy G.B. [et al.] Chromatographic analysis of the multicomponent drug syrup "Passifit". *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2008, no. 5, pp. 524–531 [in Russian].
- [9] Tantawy M.A. [et al.] Simultaneous determination of olanzapine and fluoxetine hydrochloride in capsules by spectrophotometry, TLC-spectrodensitometry and HPLC. *Journal of Advanced Research*, 2013, Vol. 4, pp. 173–180.
- [10] Khanmohammadi M. [et al.] Simultaneous determination of paracetamol and codeine phosphate in tablets by TGA and chemometrics. *Thermochimica Acta*, 2012, no. 530, pp. 128–132.
- [11] Ali N.W. [et al.] Validated spectrophotometric and spectrodensitometric methods for determination of a ternary mixture of analgesic drugs in different dosage forms. *Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University*, 2012, no. 50, pp. 99–109.
- [12] Chen X.F. [et al.] Liquid chromatography coupled with time-of-flight and ion trap mass spectrometry for qualitative analysis of herbal medicines. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2011, no. 1, pp. 235–245.
- [13] Mostafa N.M. Stability indicating method for the determination of paracetamol in its pharmaceutical preparations by TLC densitometric method. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2010, no. 14, pp. 341–344.
- [14] Golubitskiy G.B., Basova E.M., Ivanov V.M. Influence on a column load on the accuracy of the results analysis tablets "Pentalgin H" by gradient HPLC. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 2008, no. 3, pp. 279–283 [in Russian].
- [15] Golubitskiy G.B., Ivanov V.M. Quantitative analysis of some drugs by high performance liquid chromatography. *Zhurnal Vestnik Moskovskogo universiteta. Ser. 2. Khimii* [Vestnik of Moscow State University. Series 2. Chemistry], 2009, Vol.50, no. 4, pp. 261–266 [in Russian].
- [16] Panzhin V.S., Budko E.V., Golubitskiy G.B. Application of TLC to control the quality of multicomponent drugs "Pentalgin FS" and "Pentalgin H". [Factory Laboratory. Diagnosis materials], 2009, no. 8, pp. 25–27.

*A.L. Lobachev, N.A. Red'kin, Yu.V. Trifonova*<sup>2</sup>

## ANALYSIS OF MULTICOMPONENT MIXTURE ON THE EXAMPLE OF THE DRUG "PENTALGIN" BY THE METHODS OF TLC AND IR-FOURIER SPECTROMETRY

The definition of a qualitative composition of multicomponent drugs "Pentalgin" and "Pentalgin ICN" by TLC and IR-spectrometry is carried out. It is shown that using just TLC or just FT-IR spectrometry does not allow us to identify all the major components. It has been proposed an authentication scheme, which includes the steps of isolating of the test components, their separation by TLC, followed by extraction of components and definition by FTIR spectrometry. The combination of these two techniques allows to separate and identify almost all the most important components of the mixture.

**Key words:** FT-IR spectrometry, TLC, combination of methods, pentalgin, identification scheme, qualitative analysis, medicines, tablets, paracetamol, metamezol sodium, hydrochloride drotaverine.

Статья поступила в редакцию 25/XII/2014.

The article received 25/XII/2014.

---

<sup>2</sup>*Lobachev Anatoly Leonidovich* (lobachev@samsu.ru), *Red'kin Nikolai Anatolievich* (xiredn@mail.ru), Department of Analytical and Expert Chemistry, Samara State University, 1, Acad. Pavlov Str., Samara, 443011, Russian Federation.

*Trifonova Julia Vladimirovna* (lady.trifonova@yandex.ru), Department of Physical Chemistry and Chromatography, Samara State University, 1, Acad. Pavlov Str., Samara, 443011, Russian Federation.