

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НАТРИЯ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ «(ОП-10) – H<sub>2</sub>O»

Н. Б. Шестопалова, Р. К. Чернова

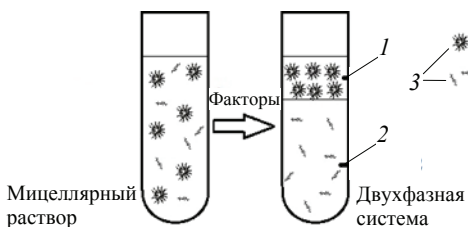
*Кафедра аналитической химии и химической экологии,  
ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского»; shestopalovanb@yandex.ru*

**Ключевые слова и фразы:** высаливающее действие; ОП-10; полиоксиэтилированные алкилфенолы; соли натрия; фазовые диаграммы.

**Аннотация:** Исследовано влияние шести солей натрия с высокой плотностью заряда на фазовое разделение водных растворов полиоксиэтилированного алкилфенола ОП-10 при  $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Методом изотермического титрования определены границы областей существования двухфазных жидких систем. Оценена высаливающая способность анионов по величинам свободной энергии гидратации Гиббса ( $\Delta G_{\text{гидр}}$ ), которая уменьшается в ряду: фосфат > гидрофосфат > карбонат > > сульфат > дигидрофосфат > гидросульфат. Экспериментально полученные бинальные кривые описаны с помощью двух эмпирических уравнений, что позволяет оптимизировать условия получения мицеллярных фаз в системе «(ОП-10) – вода – соли» для экстракционного концентрирования веществ.

### Введение

В последнее время при решении научно-технических задач наблюдается повышенный интерес к разделению и концентрированию веществ методом гомогенной экстракции. Фазовое разделение наблюдается в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров, ионных жидкостей (рис. 1) [1]. Такие системы стали применяться для концентрирования и очистки многих химических веществ и биоматериалов: белков [2], алкалоидов [3], антибиотиков [4] и др. Системы «ПАВ – вода – соли» обладают рядом преимуществ: малый объем образующейся мицеллярной фазы, высокие коэффициенты распределения экстрагируемых веществ, быстрое фазовое разделение, доступность, дешевизна компонентов, их негорючесть. Несмотря на это, системы «ПАВ – H<sub>2</sub>O» изучены недостаточно.



**Рис. 1. Схема фазового разделения в растворах ПАВ:**

- 1 – фаза, обогащенная ПАВ;
- 2 – фаза, обедненная ПАВ;
- 3 – отдельные молекулы

Одним из ключевых моментов в процессе фазового разделения является выбор солей сильных электролитов. В этом случае основными процессами, приводящими к разделению фаз, являются конкурентные взаимодействия ПАВ и солей с водой, а также наличие специфических взаимодействий между ними [5].

При прогнозировании высаливающего действия сильных электролитов для водных растворов соответствующих ПАВ можно в определен-

ной степени ориентироваться на лиотропные ряды, располагающие электролиты по силе их высаливающего действия. Последовательность ионов в лиотропных рядах определяется их зарядом, размером и гидратацией (сольватацией). Для ионов с одинаковым зарядом гидратация увеличивается с уменьшением ионного радиуса. Следует отметить, что не существует универсального лиотропного ряда для разных систем. Изменение состава среды, pH, температуры, внешних силовых полей и др. факторов влияет на последовательность расположения ионов в лиотропных рядах вплоть до полного обращения [6].

Поскольку лиотропные ряды важны для направленного регулирования различных химико-технологических и биохимических процессов, и учитывая сильное влияние многих факторов, для конкретных условий проведения того или иного процесса требуются специальные исследования солевых эффектов. В связи с этим изучение взаимодействий конкретных типов ПАВ с направленно подобранными рядами солей позволяет обнаруживать новые факты, способствующие выяснению природы фазового разделения в системах «ПАВ – вода – неорганические соли».

В работе изучена способность шести неорганических солей –  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – с высокой плотностью заряда и разной степенью лиотропности вызывать фазовое разделение в водных растворах неионного «ПАВ – (ОП-10)». Указанное поверхностно-активное вещество является типичным представителем полиоксиэтилированных алкилфенолов, аналогом Тритона X-100, X-102 и др., широко применяемых при производстве смазочных масел, бытовой химии, бумаги, красок, покрытий и др. Ряд солей натрия выбран в связи с их хорошей высаливающей способностью, прогнозируемой положением в лиотропных рядах. Высаливающее влияние исследованных солей в растворах ОП-10 ранее не изучалось.

При выполнении исследований необходимо получить бинодальные кривые для каждой соли, установить связь между высаливающей способностью солей в системе «ОП-10 – вода» и их гидратационными свойствами (растворимостью, свободной энергии гидратации Гиббса), а также дать математическое описание экспериментальных результатов с помощью эмпирических уравнений.

### Экспериментальная часть

Неионное ПАВ ОП-10 – полиоксиэтилированный алкилфенол  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}]$ , где  $n = 8 - 10$ ,  $m = 10 - 12$ ] содержал 80 % основного вещества (ГОСТ 8433–81). Неорганические соли  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  имели квалификацию «химически чистый». Все реагенты использовали без дополнительной очистки. Соли предварительно растирали в фарфоровой ступке до мелкодисперсного состояния, сушили в сушильном шкафу при температуре 110...120 °С до постоянной массы. Растворы готовили на бидистиллированной воде.

Экспериментальные данные для бинодальных кривых в системе «(ОП-10) – вода – соли» получали с помощью метода титрования до точки помутнения при 25 °С [7]. Определенное количество соответствующей соли добавляли к водным растворам ОП-10 при постоянном перемешивании до помутнения. Помутневшие растворы оставляли для установления равновесия и разделения фаз на сутки. После расслоения растворов на две прозрачные фазы: вязкую, локализованную в верхней части раствора, и невязкую водную, в пикнометры (10 мл) по каплям добавляли бидистиллированную воду до получения прозрачного монофазного раствора. Составы тройной системы определяли гравиметрически с погрешностью  $\pm 10^{-4}$  г.

## Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены экспериментальные данные для построения бинадальных кривых в тройных системах «(ОП-10) – вода – соль» ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при температуре 25 °С. Графически результаты представлены на рис. 2, где отражена информация о концентрациях фазообразующих компонентов в верхних и нижних фазах.

Верхняя фаза, обогащенная ОП-10, содержит незначительное количество соли, в нижней фазе, наоборот, большее количество соли и концентрация ПАВ ниже критической концентрации мицеллообразования. Бинадальная кривая соответствует границе области существования двухфазной системы. Справа от кривой находится область двух несмешивающихся фаз, слева – гомогенный раствор.

Полученные данные демонстрируют главенствующую роль анионов как основных факторов, приводящих к разделению фаз в исследуемой системе. Способность анионов высаливать ПАВ может быть соотнесена с их лиотропными свойствами. Как известно, радиус гидратации иона, отношения «заряд – радиус» и «заряд – лиотропное число» связаны со свободной энергией гидратации Гиббса ( $\Delta G_{\text{гидр}}$ ) (табл. 2).

Как следует из данных табл. 2 и рис. 2 высаливающая способность анионов коррелирует с их значениями энергии гидратации, то есть большую высаливающую способность имеет анион с более отрицательным значением  $\Delta G_{\text{гидр}}$ . Высаливающая способность исследованных неорганических солей убывает в ряду:  $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaHSO}_4$ .

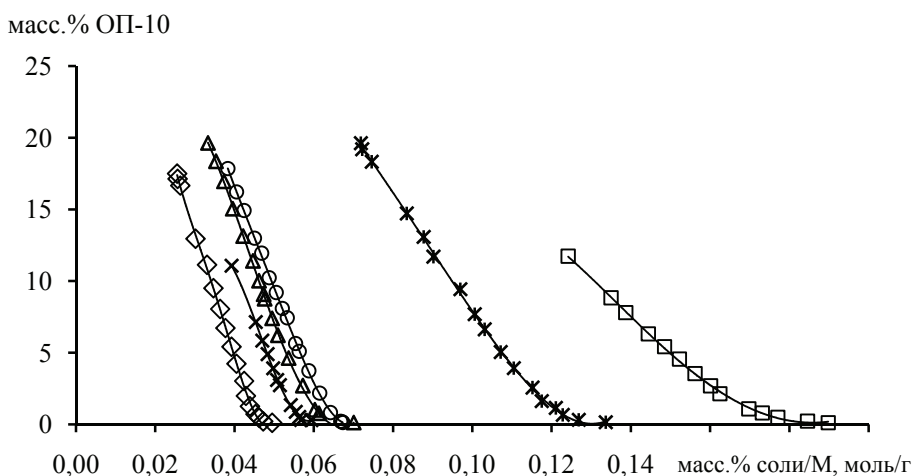
Экспериментальные данные обрабатывались в соответствии с двумя эмпирическими моделями по программе Table Curve 2D [9, 10]:

Таблица 1

Экспериментальные данные для построения бинадальных кривых в системах «(ОП-10) – вода – соль» ( $t = 25\text{ °С}$ )

$\text{Na}_2\text{CO}_3$		$\text{Na}_3\text{PO}_4$		$\text{Na}_2\text{HPO}_4$		$\text{Na}_2\text{SO}_4$		$\text{NaH}_2\text{PO}_4$		$\text{NaHSO}_4$	
$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_1$
3,58	19,94	4,18	17,49	5,57	11,08	5,06	18,01	8,62	19,61	14,91	11,73
3,78	18,54	4,20	17,12	6,67	5,85	5,39	16,41	8,67	19,19	16,21	8,82
4,00	17,11	4,31	16,66	6,86	4,89	5,65	15,06	8,95	18,32	16,66	7,80
4,26	15,29	4,94	12,95	7,06	3,91	6,01	13,09	10,01	14,71	17,34	6,32
4,54	13,33	5,42	11,13	7,20	3,10	6,26	12,02	10,53	13,09	17,83	5,43
4,85	11,69	5,69	9,50	7,30	2,73	6,62	10,43	10,82	11,69	18,28	4,55
5,06	10,35	5,96	8,04	7,69	1,35	6,82	9,29	11,63	9,44	18,76	3,55
5,14	9,30	6,18	6,72	7,87	0,88	7,04	8,19	12,07	7,69	19,23	2,68
5,24	8,92	6,43	5,41	7,99	0,52	7,21	7,50	12,37	6,62	19,50	2,14
5,37	7,57	6,64	4,23	8,06	0,31	7,56	5,74	12,86	5,04	20,38	1,08
5,51	6,34	6,95	3,02	6,43	7,14	7,66	5,16	13,25	3,92	20,79	0,80
5,74	4,66	7,03	1,99	8,43	0,29	8,01	3,78	13,82	2,56	21,26	0,48
6,17	2,74	7,19	1,25	–	–	8,40	2,21	14,10	1,63	22,16	0,23
6,46	1,02	7,43	0,70	–	–	8,85	0,83	14,53	1,14	22,79	0,12
6,71	0,79	7,58	0,45	–	–	9,23	0,22	14,74	0,66	–	–
6,84	0,18	7,74	0,21	–	–	9,26	0,18	15,22	0,32	–	–
8,65	0,14	8,12	0,10	–	–	9,25	0,14	16,04	0,15	–	–

Примечание:  $\omega_1$  – массовая доля ОП-10;  $\omega_2$  – массовая доля соли, масс. %.



**Рис. 2. Фазовые диаграммы в системе «(ОП-10)–вода–соль» ( $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ):**

◇ – фосфат натрия; × – гидрофосфат натрия; △ – карбонат натрия;  
○ – сульфат натрия; \* – дигидрофосфат натрия; □ – гидросульфат натрия

$$\ln \omega_1 = a + b\omega_2^3 + c\omega_2^{0,5}; \quad (1)$$

$$\omega_1 = a + b\omega_2 + c\omega_2^2 + d\omega_2^{0,5}, \quad (2)$$

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и  $d$  – коэффициенты уравнения.

Полученные коэффициенты уравнений (1), (2), коэффициенты аппроксимации  $R^2$  и стандартные отклонения  $\sigma$  для всех шести изученных систем представлены в табл. 3.

Полученные коэффициенты уравнений позволяют направленно подобрать отношение концентраций ОП-10 и соответствующей соли при практическом использовании изученных систем для целей экстракционного извлечения различных веществ, поскольку от взятых соотношений компонентов зависят объем и физико-химические характеристики образующихся мицеллярных фаз – экстрагентов. На основании полученных коэффициентов аппроксимации  $R^2$  и стандартных отклонений  $\sigma$  можно заключить, что уравнение (2) более точно описывает вид бинальной кривой для исследуемых систем.

Таблица 2

**Некоторые характеристики изученных анионов [8]**

Ион	Радиус иона, нм	Ширина гидратной оболочки, нм	Число молей воды в гидратной оболочке	Энергия гидратации иона $\Delta G_{\text{гидр}}$ , кДж/моль
$\text{PO}_4^{3-}$	0,238	0,054	4,5	-2765
$\text{CO}_3^{2-}$	0,178	0,076	4,0	-1315
$\text{SO}_4^{2-}$	0,230	0,043	3,1	-1080
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,200	0,033	1,8	-465

Таблица 3

**Коэффициенты уравнения (1), (2), аппроксимации и стандартные отклонения для системы «(ОП-10) – вода – соль» ( $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Система	$a$	$b$	$c$	$d$	$R^2$	$\sigma$
(ОП-10) – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$	$\frac{-0,9383}{-195,23}$	$\frac{-0,0145}{-110,72}$	$\frac{1,4244}{3,6933}$	$\frac{-}{298,13}$	$\frac{0,9943}{0,9978}$	$\frac{0,5188}{0,3453}$
	$\frac{0,5070}{-351,37}$	$\frac{-0,0101}{-147,68}$	$\frac{1,5023}{4,2377}$	$\frac{-}{445,97}$	$\frac{0,9919}{0,9973}$	$\frac{0,6005}{0,3619}$
(ОП-10) – $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$	$\frac{-10,795}{-1116,6}$	$\frac{-0,0174}{-359,04}$	$\frac{6,8679}{8,9967}$	$\frac{-}{1206,9}$	$\frac{0,9979}{0,9996}$	$\frac{0,1685}{0,0730}$
	$\frac{1,1690}{-211,47}$	$\frac{-0,0056}{-86,395}$	$\frac{1,0812}{2,1505}$	$\frac{-}{271,83}$	$\frac{0,9937}{0,9995}$	$\frac{0,5055}{0,1474}$
(ОП-10) – $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$	$\frac{0,1227}{-423,52}$	$\frac{-0,0015}{-92,023}$	$\frac{1,2896}{1,3684}$	$\frac{-}{386,40}$	$\frac{0,9968}{0,9993}$	$\frac{0,4230}{0,2053}$
	$\frac{-7,4527}{-640,05}$	$\frac{-0,0008}{-86,860}$	$\frac{3,2886}{0,8704}$	$\frac{-}{454,08}$	$\frac{0,9980}{0,9994}$	$\frac{0,1738}{0,1002}$

Примечание: числитель – коэффициенты уравнения (1), знаменатель – коэффициенты уравнения (2)

### Заключение

Построены фазовые диаграммы для систем «(ОП-10) – вода – соли» ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Получен лиотропный ряд анионо-высаливателей:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^-$ . На примере  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  показана тенденция к увеличению высаливающей способности анионов в системах «(ОП-10) – вода» в соответствии с величинами отрицательных значений  $\Delta G_{\text{гидр}}$ . Показано, что полученные экспериментальные результаты могут быть описаны с помощью математических уравнений (1), (2), позволяющих оптимизировать выбор условий экстракционного разделения и концентрирования веществ мицеллярными фазами.

#### Список литературы

1. Прикладной химический анализ. Практическое руководство / под ред. Т. Н. Щеховцовой, О. А. Шпигуна, М. В. Попова. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 2010. – 456 с.
2. Asenjo, J. A. Aqueous Two-Phase Systems for Protein Separation: A Perspective / J. A. Asenjo, B. A. Andrews // J. of Chromatography A. – 2011. – Vol. 1218. – P. 8826 – 8835.
3. High-Performance Extraction of Alkaloids Using Aqueous Two-Phase Systems with Ionic Liquids / M. G. Freire [et al.] // Green Chem. – 2010. – Vol. 12. – P. 1715 – 1718.
4. Liquid-Liquid Extraction of Pharmaceuticals by Aqueous Two-Phase Systems / Y. Xu [et al.] // Braz. J. Pharm. Sci. – 2001. – Vol. 37. – P. 305 – 320.
5. Чернова, Р. К. Некоторые аспекты влияния электролитов на фазовое разделение и «cloud point» экстракцию азорубина в системе (ОП-10)- $\text{H}_2\text{O}$  / Р. К. Чернова, Н. Б. Шестопалова, Л. М. Козлова // Изв. Саратов. ун-та. Новая сер. Сер.: Химия. Биология. Экология. – 2012. – Т. 12, № 4. – С. 11 – 16.

6. Kunz, W. Specific Ion Effects in Colloidal and Biological Systems / W. Kunz // *Curr. Opin. Colloid In.* – 2010. – Vol. 15. – P. 34 – 39.
  7. Sodium Salt Effect on Aqueous Solutions Containing Tween 20 and Triton X-102 / G. Ulloa [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2012. – Vol. 47. – P. 62 – 67.
  8. Marcus, Y. Thermodynamics of Solvation of Ions / Y. Marcus // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 2995 – 2999.
  9. Mathematical Modeling and Computer Simulation of Aqueous Two-Phase Continuous Protein Extraction / S.L. Mistry [et al.] // *J. of Chromatography A.* – 1996. – Vol. 741. – P. 151 – 163.
  10. (Liquid + Liquid) Equilibria for (Acetate-Based Ionic Liquids + Inorganic Salts) Aqueous Two-Phase Systems / Z. Li [et al.] // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2010. – Vol. 42. – P. 932 – 937.
- 

## Sodium Salt Effect on Phase Separation in “(OP-10) – H<sub>2</sub>O” System

N. B. Shestopalova, R. K. Chernova

*Department of Analytical Chemistry and Chemical Ecology,  
Saratov State University, Saratov;  
shestopalanb@yandex.ru*

**Key words and phrases:** OP-10; the phase diagram; polyoxyethylated alkylphenols; salting-out effect; sodium salt.

**Abstract:** The effect of six high charge density sodium salts on phase separation of aqueous solutions of polyoxyethylene alkylphenol OP-10 was investigated at  $t = 25,0$  °C. Border regions of existence of two-phase liquid systems were determined by isothermal titration. Evaluated the ability of the salting-out anions on the values of the Gibbs free energy of hydration ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ), which decreases in the series: phosphate > > hydrogen phosphate > carbonate > sulfate > dihydrogen phosphate > hydrogen sulfate. Experimentally obtained binodal curve was described by two empirical equations to optimize the conditions for obtaining the micellar phase in “(OP-10) – water – salt” the system for extraction and preconcentration of substances.

### References

1. Shchekhovtsova T.N., Shpigun O.A., Popik M.V. (Ed.) *Prikladnoi khimicheskii analiz. Prakticheskoe rukovodstvo* (Applied chemical analysis. Practical guide), Moscow: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2010, 456 p.
2. Asenjo J.A., Andrews B.A. *J. of Chromatography A*, 2011, vol. 1218, pp. 8826-8835.
3. Freire M.G., Neves C.M.S.S., Marrucho I.M., Lopes J.N.C., Rebelo L.P.N., Coutinho J.A.P. *Green Chem.*, 2010, vol. 12, pp. 1715-1718.
4. Xu Y., Aparecida de Souza M., Ribeiro-Pontes M.Z., Vitolo M., Pessoa-Jr A. *Braz. J. Pharm. Sci.*, 2001, vol. 37, pp. 305-320.
5. Chernova R.K., Shestopalova N.B., Kozlova L.M. *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya seriya. Seriya: Khimiya. Biologiya. Ekologiya*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 11-16.
6. Kunz W. *Curr. Opin. Colloid In.*, 2010, vol. 15, pp. 34-39.
7. Ulloa G., Coutens C., Sanchez M., Sineiro J., Rodriguez A., Deive F.J., Nunez M.J. *J. Chem. Thermodynamics*, 2012, vol. 47, pp. 62-67.

8. Marcus Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1991, vol. 87, pp. 2995-2999.  
9. Mistry, S. L., Kaul A., Merchuk J.C., Asenjo J.A. *J. of Chromatography A*, 1996, vol. 741, pp. 151-163.  
10. Li Z., Pei Y., Liu L., Wang J. *J. Chem. Thermodynamics*, 2010, vol. 42, pp. 932-937.
- 

## **Einfluss der Salze des Natriums auf die Phaseteilung im System “(OP-10) – H<sub>2</sub>O”**

**Zusammenfassung:** Es ist der Einfluss von sechs Salzen des Natriums mit der hohen Dichte der Ladung auf die Phaseteilung der Wasserlösungen des polyoxyethylierten Alkylphenol OP-10 bei  $t = 25,0$  °C untersucht. Durch die Methode der isothermischen Titration sind die Grenzen der Gebiete der Existenz der zweiphasigen flüssigen Systeme bestimmt. Es ist die aussalzende Fähigkeit der Anionen nach den Größen der freien Energie der Hydratation von Gibbs ( $\Delta G_{\text{hydr}}$ ), bewertet, die sich in der Reihe verringert: das Phosphat > das Hydrophosphat > das Karbonat > > das Sulfat > das Dihydrophosphat > das Hydrosulfat. Die experimentell bekommen binodalen Kurven sind mit Hilfe der zwei empirischen Gleichungen beschrieben, was erlaubt die Bedingungen des Erhaltens der mizellaren Phasen im System “(OP-10) – das Wasser – die Salze” für die Extraktionskonzentrierung der Stoffe zu optimieren.

---

## **Influence des sels de sodium sur la séparation de phase dans le système “(OP-10) – H<sub>2</sub>O”**

**Résumé:** Est étudiée l'influence de six sels de sodium avec une haute densité de la charge sur la séparation de phase des solutions d'eau d'alkylphenol polyoxyéthylène “(OP-10) – H<sub>2</sub>O” avec la température  $t = 25,0$  °C. Par la méthode du titrage isothermique sont déterminées les limites des domaines de l'existence des systèmes liquides de deux phases. Est évaluée la capacité de relargage des anions par les grandeurs de l'énergie libre d'hydratation de Gibbs ( $\Delta G_{\text{hyd}}$ ) qui diminue dans un rang: phosphate > hydrophosphate > carbonate > sulfate > phosphate de dihydrogène > > hydrosulfate. Sont décrites les données obtenues par la voie expérimentale.

---

**Авторы:** *Шестопалова Наталия Борисовна* – аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии; *Чернова Римма Кузьминична* – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», г. Саратов.

**Рецензент:** *Русанова Татьяна Юрьевна* – доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой аналитической химии и химической экологии, ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», г. Саратов.