

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, МОРФОЛОГИИ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТА ХОТЫНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2018 Е. Н. Грибанов¹, Э. Р. Оскотская¹, А. П. Кузьменко²

¹Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, ул. Комсомольская, 95, 302026 Орёл, Россия

²Юго-западный федеральный университет, ул. 50 лет Октября, 94, 305040 Курск, Россия
e-mail: gribanovEN@gmail.com

Поступила в редакцию 03.11.2017

Аннотация. В работе приведены результаты систематического изучения физико-химических и структурно-геометрических характеристик алюмосиликата Хотынецкого месторождения. Определен химический и фазовый состав минерала, исходя из данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектрометрии. Методами атомно-силовой и электронной микроскопии установлены характерные линейные размеры объектов рельефа поверхности, показаны особенности её морфологии. Найдены удельная площадь поверхности минерала и концентрация кислотно-основных центров. Полученные данные представляют интерес при дальнейшем изучении его сорбционных и каталитических свойств, получении новых функциональных материалов.

Ключевые слова: алюмосиликаты, физико-химические свойства, структурно-геометрические характеристики.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/475>

ВВЕДЕНИЕ

Модификация и функционализация поверхности алюмосиликатов вызывает пристальный интерес исследователей из-за широкого круга гетерогенных явлений происходящих с участием данного минерала [1–5]. Алюмосиликаты используют в качестве катализаторов, сорбентов, матрицы-носителя при получении новых структур, наноразмерных систем, а также функциональных покрытий и материалов. Эффективность практического применения алюмосиликатов, связанная с их физико-химическими, каталитическими и сорбционными свойствами, зависит от химической природы минерала, особенности его пористой структуры, а также некоторых структурно-геометрических параметров, в совокупности определяющих текстуру материала. Наиболее перспективен поиск единого критерия управления данными характеристиками путем варьирования поверхностных свойств алюмосиликатов [6–8], крупным источником которых является Хотынецкое месторождение Орловской области. Минерал данного месторождения нашел

применение при решении задач сорбционного концентрирования и разделении веществ, реализации природоохранных технологий, в качестве энтеросорбента [9–13]. Для расширения области применения алюмосиликата Хотынецкого месторождения, связанной с целенаправленным получением функциональных материалов с заранее заданными химическими и физико-химическими свойствами, а также интенсификации гетерогенных процессов, происходящих с его участием, необходимо детальное изучение природы, физико-химических и текстурных особенностей поверхности данного минерала, что и явилось целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Элементный состав минерала определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии реализуемой на приставке INCA Energy-250 для электронного микроскопа JSM-6380LV. Фазовый состав образцов изучен методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ЕММА). Измерения проведены с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излуче-

ния и графитового монохроматора; рабочий режим – 60 кВ, 80 мА. Для расшифровки рентгенограмм использовали базы данных программного пакета Match. ИК-спектры алюмосиликата получены в области 4000–450 см⁻¹ (ИК-фурье спектрометр ФСМ 2202) путем таблетирования минерала с KBr. Морфологию поверхности исследовали сканирующим зондовым микроскопом AIST-NT SmartSPM. С учетом диэлектрических свойств использовали режим атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследуемая поверхность обладала достаточной твердостью для использования контактной моды. Сканирование проводили кантилевером fpC01S с радиусом закругления зонда ~10 нм. Обработка и количественный анализ АСМ изображений осуществляли с помощью программы Gwyddion 2.19.

Определение удельной площади поверхности проводили методом адсорбции метиленового синего. Использовали маточный раствор красителя с концентрацией 10.00 ммоль/л, из которого готовили рабочие растворы с концентрациями от 0.05 до 1.00 ммоль/л. В конические колбы вносили навески алюмосиликата массой 0.25 г и растворы метиленового синего объемом 50 мл. Далее встряхивали в течение суток. После центрифугирования проводили измерение остаточной концентрации красителя спектрофотометрическим методом (спектрофото-

метр СФ-56). Удельную площадь поверхности определяли по формуле [14]: $S_{уд} = a_{max} \cdot S_m \cdot N_A$, где S_m – площадь молекулы метиленового синего, 135 Å²; N_A – постоянная Авогадро; a_{max} – предельная адсорбция метиленового синего, мкмоль/г.

Концентрацию кислотно-основных центров на поверхности алюмосиликата определяли титриметрическим методом. Для этого 0.1 г измельченного минерала вносили в 1 М водный раствор NaCl объемом 25 мл и титровали 0.05 М HNO₃ или 0.05 М NaOH соответственно. После добавления кислоты или щелочи и установления равновесия фиксировали pH среды (pH-метр Ионмер И-500). По полученным данным строили график в координатах $\Delta pH/\Delta V - V$. Концентрацию кислотно-основных центров (ммоль/г) определяли по формуле: $N = C_T V_T / m$, где C_T и V_T – концентрация и объем кислоты (основания), затраченной на титрование, m – масса навески алюмосиликата.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для каждого исследуемого образца алюмосиликата Хотынецкого месторождения получены EDX-спектры различных микроучастков его поверхности. На рис. 1 представлен типичный EDX-спектр одного из них. Во всех образцах обнаружены: Si, Al, O, K, Ca, Mg, Fe, в 60 % образцов Ti, а в

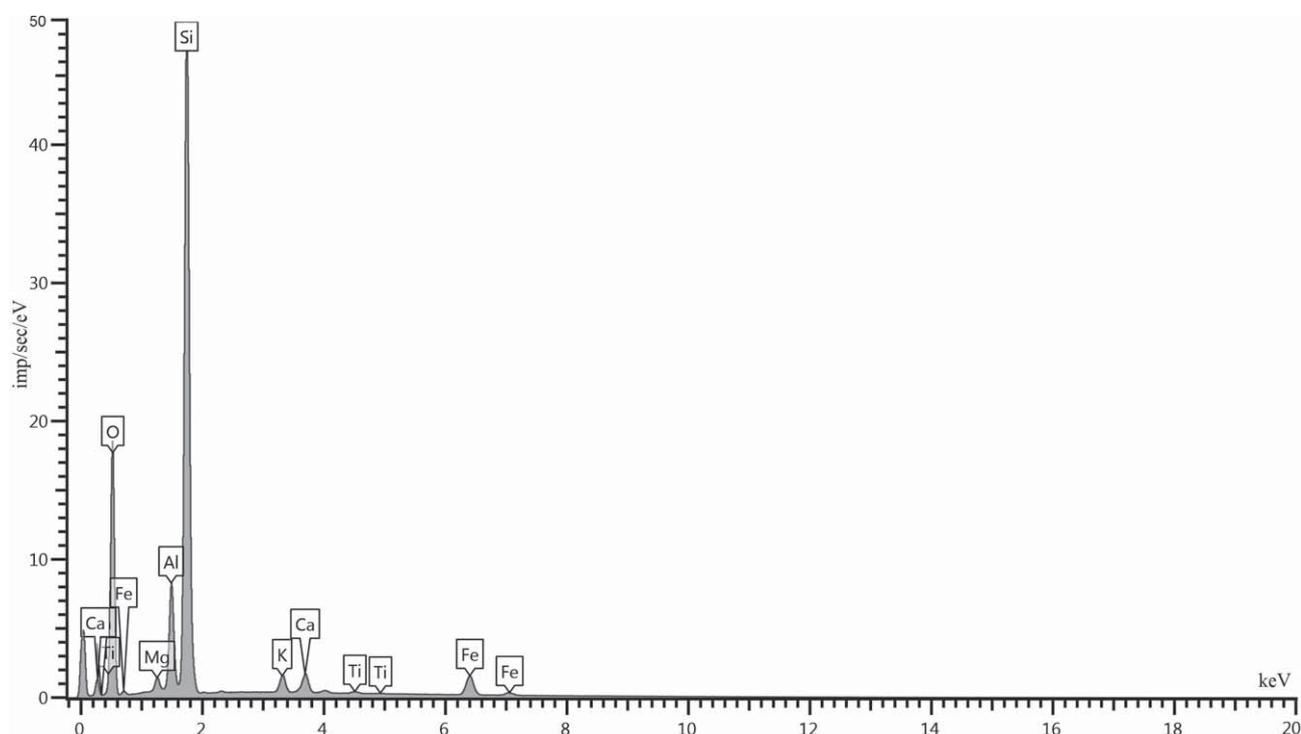


Рис. 1. Типичный EDX-спектр фрагмента поверхности алюмосиликата
[Fig. 1. Typical EDX-spectrum of the fragment aluminosilicate's surface]

40 % Cu, что говорит о неоднородности элементного состава минерала. Его усредненный элементный и химический состав приведен в таблице. Элементное картирование отдельных микроучастков изучаемого алюмосиликата, позволяющее провести анализ распределения элементов по двум координатам, формирующим плоскость поверхности, показало, что все образцы однородны по распределению элементов, в том числе, меди, титана и железа.

Идентификация химического состава алюмосиликата Хотынецкого месторождения проведена методом рентгенофазового анализа порошков

и методом ИК-спектроскопии. Согласно рентгенограмме (рис. 2.) в составе минерала преобладают алюмосиликаты с регулярной кристаллической структурой: диоктаэдрический монтмориллонит с ионами щелочноземельных металлов в межпакетных позициях с общей формулой $(Ca, Mg)(Al, Fe, MgO_2(OH)_2)[(Si, Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$; клиноптилолит $K_3Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot nH_2O$; модификации кремнезема (SiO_2) – кристобаллит и кварц, а также иллит $(K_{0.75}(H_2O)_{0.25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0.75}(OH)_{0.25})_2$.

В ИК-спектре минерала [14, 15] (рис. 3) валентные колебания гидроксильных групп проявляют-

Таблица. Усредненный элементный состав алюмосиликата ($n = 5$)

[Table. The average elemental composition of the aluminosilicate ($n = 5$)]

Элемент [element]	Атомный % [atomic %]	Средний атомный % [the average atomic %]	Соединение средний весовой % [compound middle weight %]	Формула [formula]
Mg	0.53–0.63	0.58	1.34	MgO
Al	2.88–3.56	3.28	9.20	Al ₂ O ₃
Si	21.73–28.26	23.99	81.07	SiO ₂
K	0.51–0.80	0.64	1.77	K ₂ O
Ca	0.46–0.68	0.55	1.84	CaO
Ti	0.10–0.15	0.13	0.48	TiO ₂
Fe	0.79–1.25	1.05	3.91	Fe ₂ O ₃
Cu	0.31–0.38	0.34	1.51	CuO
O	64.88–72.2	69.78		

n – количество изученных образцов

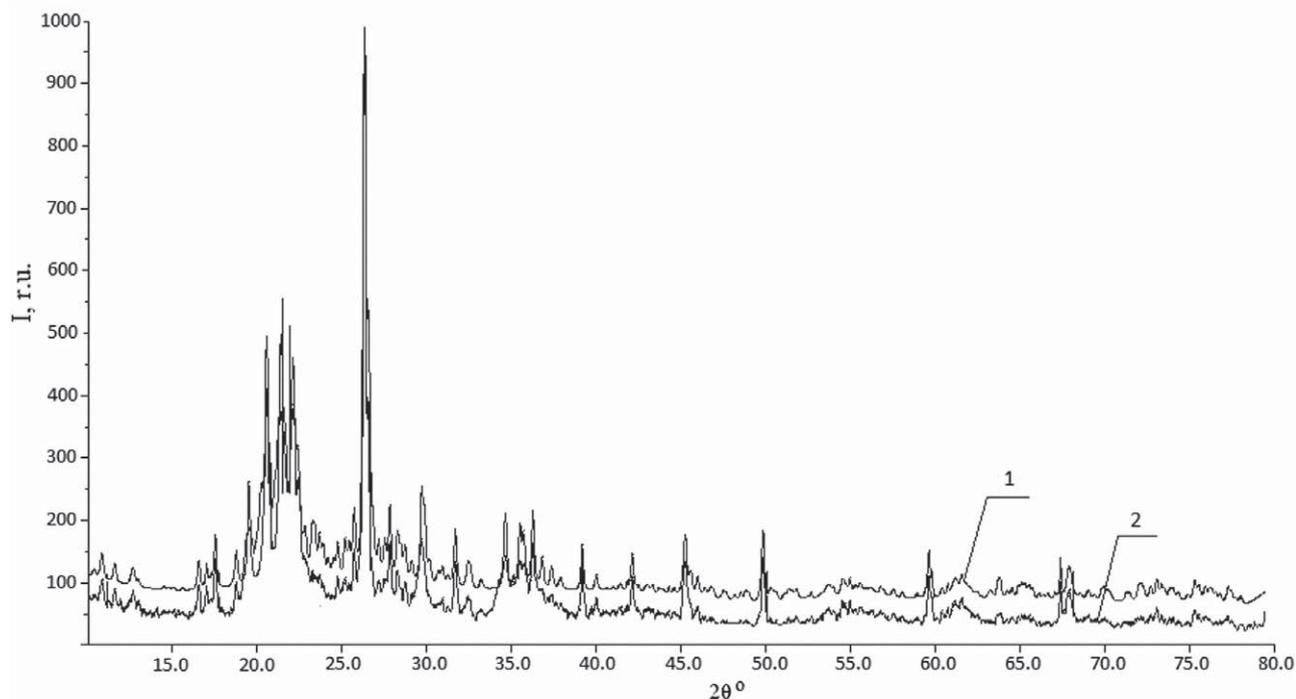


Рис. 2. Рентгенограмма алюмосиликата: экспериментальная (1) и моделируемая (2)
 [Fig. 2. The X-ray diffraction of aluminosilicate: experimental (1) and model (2)]

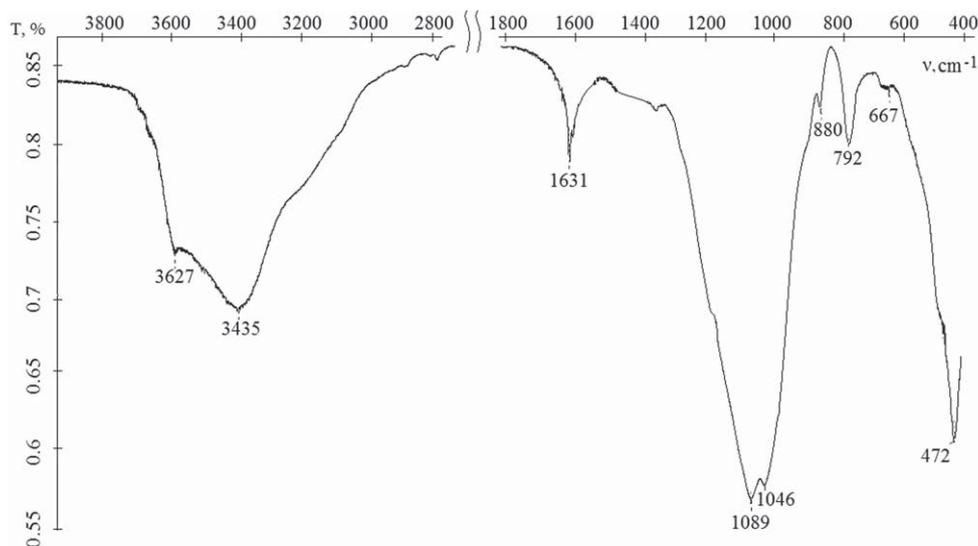


Рис. 3. ИК-спектр природного алюмосиликата
[Fig. 3. The IR spectrum of natural aluminosilicate]

ся при 3627 и 3435 cm^{-1} . Высоочастотная полоса поглощения соответствует ОН-группам, локализованным в больших полостях структуры, а гидроксильные группы, которым соответствует низкочастотная полоса, находятся в малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках. Полоса поглощения с частотой 1631 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям молекул воды. Далее спектр формируется из двух интенсивных полос в диапазоне волновых чисел 450–625 cm^{-1} и 900–1300 cm^{-1} , каждая из которых имеет тонкую структуру в виде наплывов. Данные полосы поглощения отнесены к колебаниям внутри тетраэдров $[(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$ -каркаса. На положение этих полос влияет отношение Si/Al в каркасе алюмосиликата. Поглощение валентных и деформационных колебаний Si-O-связей представлено интенсивной уширенной полосой с максимумами при 1089 и 1046 cm^{-1} и слабовыраженным плечом при 1202 cm^{-1} . Полоса поглощения при 880 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям ОН-групп, принадлежащих Si-OH или Si-O(H)-Al. Полоса поглощения при 792 cm^{-1} связана с деформационными колебаниями Si-O-Si-связей кремнекислородного тетраэдра SiO_4 . К различного рода колебаниям Si-O-Al, O-Si-O, Si-O-H групп относятся следующие полосы поглощения: очень слабая при 667 cm^{-1} и средней интенсивности при 472 cm^{-1} с плечом при 522 cm^{-1} . Характеризуя данный ИК-спектр, можно связать полосы поглощения образца в диапазоне 450–1250 cm^{-1} с фазами монтмориллонита и иллита, а спектральные особенности в диапазоне выше 1250 cm^{-1} – с фазой

клиноптилолита [15]. Высокая интенсивность полосы поглощения при 1089 cm^{-1} говорит о высоком содержании SiO_2 .

Ключевую роль в протекании сорбционных и каталитических явлений играют дефекты структуры, представляющие собой для алюмосиликатов кислотно-основные центры различной природы (силанольные группы, ненасыщенные атомы алюминия, подвижные протоны, являющиеся противоионами тетраэдров $[\text{AlO}_4]^-$, или центры, образующиеся при смещении отрицательного заряда в $[\text{AlO}_4]^-$). Информация о количестве поверхностных кислотно-основных центров алюмосиликатов позволяет дать прогнозную оценку их физико-химических свойств. Согласно данным, полученным методом потенциометрического титрования (рис. 4), концентрация основных центров на поверхности алюмосиликата составляет 52 $\mu\text{моль/г}$, а концентрация кислотных центров 30 $\mu\text{моль/г}$.

Интенсивность процессов, протекающих в гетерогенной системе «твердое тело – среда», зависит от состояния поверхности раздела фаз и ее дисперсности. Важным параметром алюмосиликатов является размер кристаллитов, входящих в их структуру. Это связано с тем, что с уменьшением размера кристаллитов увеличивается удельная площадь поверхности и избыточная свободная энергия, что, как правило, приводит к росту активности гетерогенной системы в процессе ускорения химических реакций. Типичные РЭМ-изображения поверхности изучаемого минерала представлены на рис. 5 *a, b*. Поверхность имеет слоистую структуру в виде агрегатов

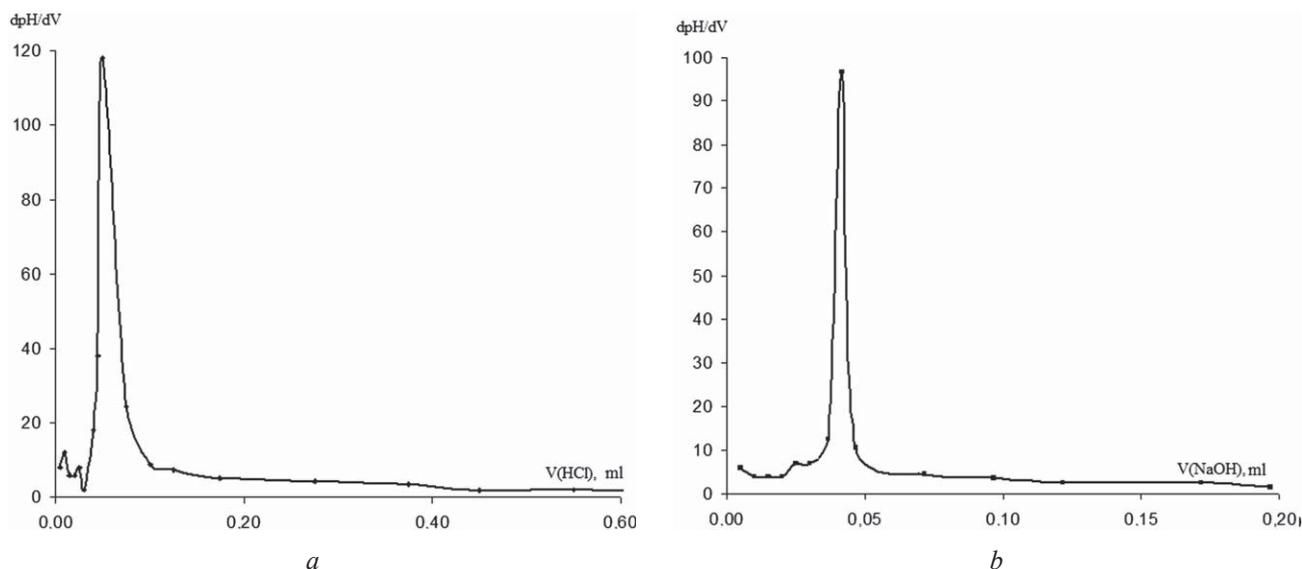
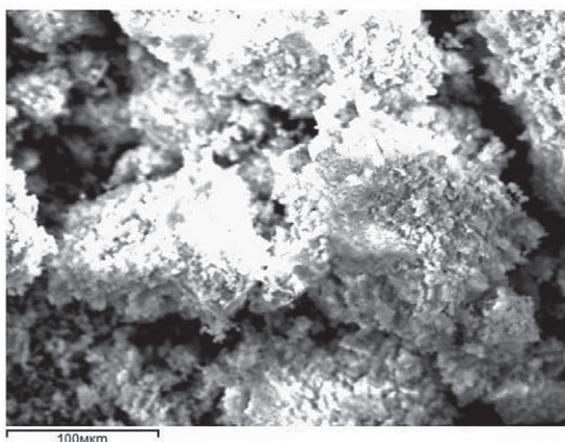
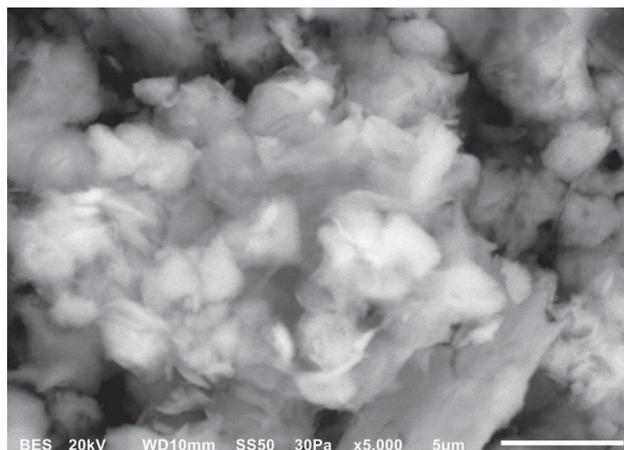


Рис. 4. Дифференциальный график изменения кислотности среды при титровании алюмосиликата 0.05 М HNO_3 (а) и 0.05 М NaOH (б)

[Fig. 4. Differential graph of the changes in pH during the titration of aluminum silicate by 0.05 M HNO_3 (a) and 0.05 M NaOH (b)]



a



b

Рис. 5. Типичное РЭМ изображение поверхности алюмосиликата в гранулированном (а) и мелкодиспергированном (б) состоянии

[Fig. 5. Typical SEM image of aluminosilicate surface in the granular (a) and microfine (b) state]

чешуйчатой и лепестковой формы размером 1–10 мкм, плотно прилегающих друг к другу и образующих единый каркас с многочисленными макропорами, выступающими в качестве транспортных каналов при протекании гетерогенных процессов.

При уменьшении масштабной длины сканирования проявляется глобулярное строение отдельных участков поверхности с фрагментами кристаллических включений (рис. 6). Из анализа полученных АСМ кадров следует, что диаметр глобул колеблется в интервале $\sim 40 \div 200$ нм; поры, образующиеся между глобулами, имеют ширину от 4–6 нм до 13–15 нм (микропоры), а диаметр пор, об-

разующихся за счет дефектности структуры минерала, составляет от 30 до 80–100 нм (мезопоры). Мезопоры, также как и макропоры, являются транспортными каналами, обеспечивающими подвод молекул реагентов к активным центрам системы и отвод продуктов превращения. Имеющиеся микропоры обеспечивают «ситовый эффект», заключающийся в селективной сорбции только тех молекул, размеры которых меньше или равны размерам микропор. Формируемая пористая структура алюмосиликата Хотынецкого месторождения по данным сорбции метиленового синего имеет удельную площадь поверхности ~ 16.7 м²/г.

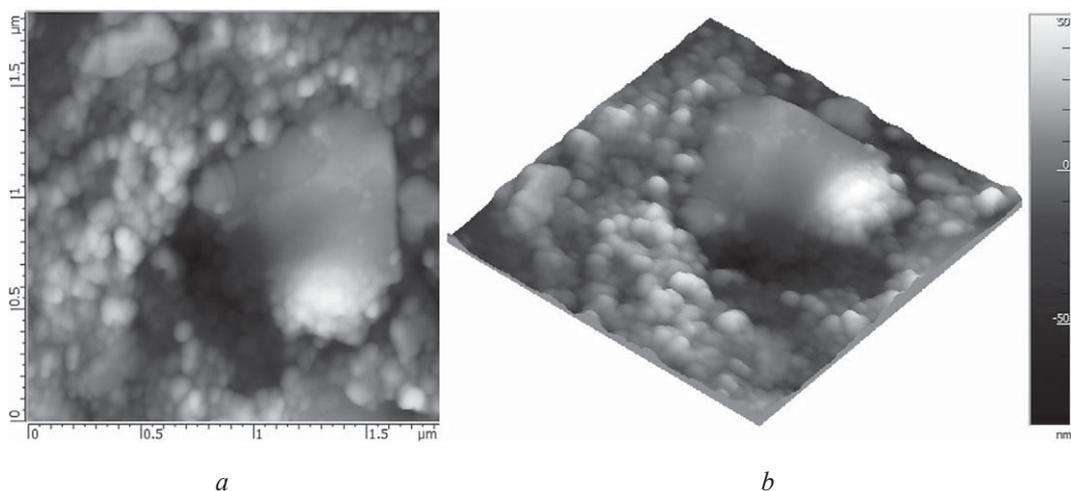


Рис. 6. Типичное АСМ изображение поверхности алюмосиликата в 2D (a) и 3D (b) виде
 [Fig. 6. Typical AFM image of aluminosilicate surface in 2D (a) and 3D (b)]

Фазовое АСМ изображение участков с глобулярным строением и кристаллических включений (рис. 7) указывает на их разные механические свойства. Элементный анализ данных участков поверхности не выявил различия по элементному и химическому составу, что говорит о присутствии в минерале аморфной и кристаллической фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе определен химический и фазовый состав алюмосиликата Хотынецкого месторождения. Найдены удельная площадь его поверхности и концентрация кислотно-основных центров. Систематически изучена морфология поверхности, установлены характерные линейные размеры объектов рельефа. Основываясь на полу-

ченных данных можно сделать вывод, что изучаемый минерал имеет композиционную хлопьевидную кристаллически-зернисто-глобулярную структуру. Полученные данные представляют интерес при дальнейшем изучении сорбционных и каталитических свойств алюмосиликата Хотынецкого месторождения, получении новых функциональных материалов на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei Ma, Weng On Yah, Hideyuki Otsuka and Atsushi Takahara. // *Beilstein J. of Nanotechnology*, 2012, № 3, pp. 82–100. DOI:10.3762/bjnano.3.10
2. Chaumonnot A., Tihay F., Coupé A., Pega S., Boissière C., et al. // *Oil & Gas Science and Technology. Revue de l'IFP*, 2009, vol. 64, № 6, pp. 681–696. DOI: 10.2516/ogst/2009029

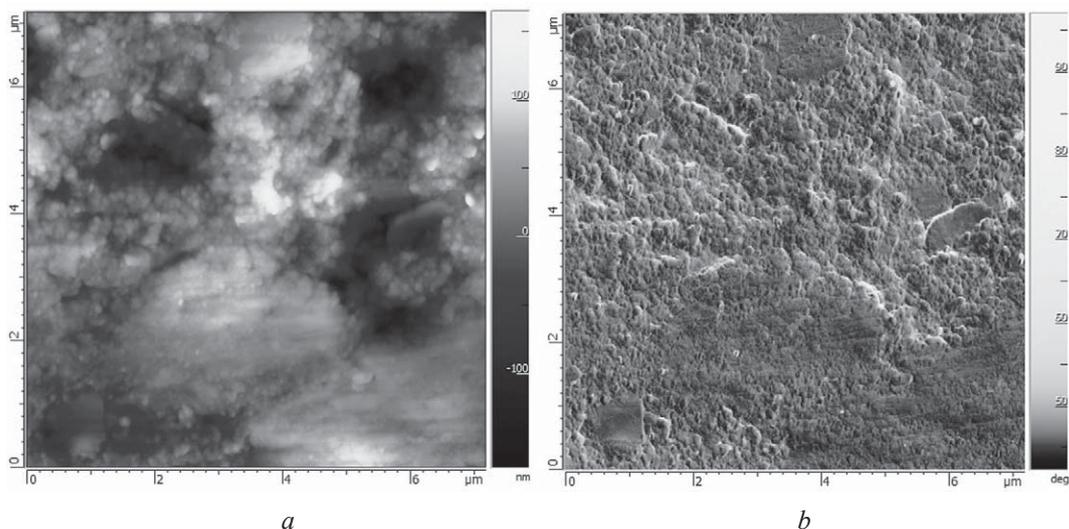


Рис. 7. Типичное АСМ (a) и фазовое (b) изображение поверхности алюмосиликата
 [Fig. 7. Typical AFM (a) and phase (b) image of aluminosilicate surface]

3. Feng-Shou Xiao, Xiangju Meng. *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*. Berlin, Springer, 2016, 485 p.
4. Lew C. M., Cai R., Yan Y. // *Acc. Chem. Res.*, 2010, vol. 43, № 2, pp. 210–219. DOI: 10.1021/ar900146w
5. Николаев К. Г., Корнилов А. В., Пермяков Е. Н. и др. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2010, № 8, с. 375–376.
6. Ролдугин В. И. *Физикохимия поверхности*. Долгопрудный, Интеллект, 2011. 564 с.
7. Ильин А. П., Прокофьев В. Ю. *Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов*: Монография. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, 2004, 316 с.
8. Левченко М. Л., Губайдуллина А. М., Лыгина Т. З. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2009, № 4, с. 58–61.
9. Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Тасканова Е. В. // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2017, т. 58, № 4, с. 188–192. DOI: 10.3103/S0027131417040071
10. Грибанов Е. Н., Оскотская Э. Р., Саунина И. В. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 2017, т. 83, № 5, с. 5–9.
11. Oskotskaya E. R., Gribanov E. N. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Five-volumes book. V. 4: abstracts*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2016, 366 p.
12. Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Калинин М. Н., Митяева Е. В., Панферова Е. В. // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 2016, т. 57, № 5, с. 48–53. DOI: 10.3103/S0027131416050060
13. Белкин Б. Л., Кубасов В. А. // *Вестник ОрелГАУ*, 2011, т. 33, № 6, с. 35–38.
14. ГОСТ 13144-79. *Графит. Методы определения удельной поверхности*. Дата введения 1981-01-01.
15. Рабо Дж. *Химия цеолитов и катализ на цеолитах*. Т. 1. М.: Мир, 1980, 506 с.
16. Явна В. А., Каспржицкий А. С., Лазоренко Г. И., Кочур А. Г. // *Оптика и спектроскопия*, 2015, т. 118, № 4, с. 37–45. DOI: 10.1134/S0030400X15040220

PECULIARITIES OF THE STRUCTURE, MORPHOLOGY, AND ACID-BASIC PROPERTIES OF THE ALUMOSILICATE SURFACE OF HOTYNETSKY DEPOSITS

2018© E. N. Gribanov¹, E. R. Oskotskaya¹, A. P. Kuz'menko²

¹Turgenev Orel State University, 95 Komsomolskaya str., 302026 Orel, Russia

²Southwest State University, 50 Let Oktyabrya str., 94, 305040 Kursk, Russia

e-mail: gribanovEN@gmail.com

Received 03.11.2017

Abstract. The paper presents the results of a systematic study of the physical, chemical, and structural geometrical characteristics of Hotynetsky aluminosilicate deposits. Chemical and phase composition of the mineral was specified with the help of the data obtained by energy dispersive x-ray spectroscopy, x-ray diffraction, and IR spectrometry. It is shown that the composition of the mineral is dominated by aluminosilicates with a regular crystal structure: dioctahedral montmorillonite with ions of alkaline earth metals in interpackage positions with the general formula of $(Ca,Mg)(Al,Fe,MgO_2(OH)_2)_2[(Si,Al)_4O_{10}] \cdot nH_2O$; clinoptilolite $K_3Ca_2(Si_{29}Al_7)O_{72} \cdot nH_2O$; modifications of silica (SiO_2) cristobalite and quartz, and illite $(K_{0.75}(H_3O)_{0.25})Al_2(Si_3Al)O_{10}((H_2O)_{0.75}(OH)_{0.25})_2$. Based on the data for the study of the morphology of mineral surface by atomic force and electron microscopy we can conclude that the studied mineral has a composite flocculent crystal-grained globular structure. Its surface is presented in the form of aggregates of flake and blade shape with a size of 1–10 μm , tightly adjacent to each other and forming a single frame with numerous macropores. If you decrease the scale length of the scan globular structure of individual sections of the surface with fragments of crystalline inclusions appears. The diameter of the globules varies in the range of ~ 40 nm ч 200 nm; the pores formed between the globules have a width of 4–6 nm to 13–15 nm (micropores), and the diameter of the pores formed due to the defective structure of the mineral ranges is 30 nm to 80-100 nm (mesopores). According to the sorption of methylene blue porous structure of the aluminosilicate under formation has a specific surface area of ~ 16.7 m^2/g , the concentration of basic centres on the surface of mineral is 52 $\mu mol/g$, and the concentration of acid sites is 30 $\mu mol/g$. The obtained data are interesting for further study of its sorption and catalytic properties and for creating new functional materials.

Keywords: aluminosilicates, physical-chemical properties, structural-geometric characteristics.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/475>

REFERENCES

1. Wei Ma, Weng On Yah, Hideyuki Otsuka and Atsushi Takahara. *Beilstein J. of Nanotechnology*, 2012, no. 3, pp. 82–100. DOI: 10.3762/bjnano.3.10
2. Chaumonnot A., Tihay F., Coupé A., Pega S., Boisière C., et al. *Oil & Gas Science and Technology. Revue de l'IFP*, 2009, vol. 64, no. 6, pp. 681-696. DOI: 10.2516/ogst/2009029
3. Feng-Shou Xiao, Xiangju Meng. *Zeolites in Sustainable Chemistry: Synthesis, Characterization and Catalytic Applications*. Berlin: Springer, 2016, 485 p.
4. Lew C. M., Cai R., Yan Y. *Acc. Chem. Res.*, 2010, vol. 43, no. 2, pp. 210–219. DOI: 10.1021/ar900146w
5. Nikolaev K. G., Kornilov A. V., Permyakov Ye. N., et al. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2010, no. 8, pp. 375–376. (in Russ.)
6. Roldugin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti* [Physico-chemistry of the Surface]. Dolgoprudny, Intellect Publ., 2011, 564 p. (in Russ.)
7. Ил'ин А. П., Прокофьев В. Ю. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika v tekhnologii katalizatorov i sorbentov: Monografiya*. [Physico-Chemical Mechanics in the Technology of Catalysts and Sorbents: Monograph]. Ivan. state. chem.-technol. un-t. Ivanovo Publ., 2004. 316 p. (in Russ.)
8. Levchenko M. L., Gubaidullina A. M., Lygina T. Z. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2009, no. 4, pp. 58–61. (in Russ.)
9. Oskotskaya E. R., Griбанov E. N., Taskanova E. V. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017. vol. 72, no. 4, pp. 183–186. DOI: 10.3103/S0027131417040071
10. Griбанov E. N., Oskotskaya E. R., Saunina I. V. *Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials*, 2017, vol. 83, no. 5, pp. 5–9. (in Russ.)
11. Oskotskaya E. R., Griбанov E. N. *XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Five-volumes book. V. 4: abstracts*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2016, 366 p.
12. Oskotskaya E. R., Griбанov E. N., Kalinin M. N., et al. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2016, vol. 71, no. 5–6, pp. 324–328. DOI: 10.3103/S0027131416050060
13. Belkin B. L., Kubasov V. A. *Vestnik OrelGAU*, 2011, vol. 33, no. 6, pp. 35–38. (in Russ.)
14. GOST 13144-79. [Graphite. Methods for Determining the Specific Surface Area]. Date of introduction 1981-01-01. (in Russ.)
15. Rabochy J. *Zeolite Chemistry and Catalysis*. Amer. Chem. Soc., Washington, 1976, 488 p.
16. Yavna V. A., Kasprzytsky A. S., Lazorenko G. I., et al. *Optics and Spectroscopy*, 2015, vol. 118, no. 4, pp. 529–536. DOI: 10.1134/S0030400X15040220

Грибанов Евгений Николаевич – к. х. н., доцент кафедры химии, Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева; e-mail: griбанovEN@gmail.com

Оскотская Эмма Рафаиловна – д. х. н., профессор, зав. каф. химии, Орловский государственный университет имени И. С. Тургенева

Кузьменко Анатолий Павлович – д. х. н., профессор, Юго-западный федеральный университет

Eugene N. Griбанov – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Chemistry, Turgenev Orel State University; e-mail: griбанovEN@gmail.com

Emma R. Oskotskaya – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Chemistry, Turgenev Orel State University

Anatoliy P. Kuz'menko – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Southwest State University