



УДК 541.183

Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения»

Никитина Н.В., Комов Д.Н., Казаринов И.А., Никитина Н.В.

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского», Саратов

Поступила в редакцию 14.09.2015 г.

Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения» приводит к изменению химического состава, структурных и сорбционных свойств. Показано, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5–8.0 нм. Величина удельной площади поверхности сорбентов зависит от способа модифицирования и количества вводимого модифицирующего компонента (железа (III) и алюминия). Модифицирование бентонита соединениями железа (III) и алюминия методом «соосаждения» также приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам.

Ключевые слова: бентонит, сорбент, сорбция хромат-, арсенат- и селенит-анионов, удельная площадь поверхности, полигидроксокатаионы, метод «соосаждения».

Physical and chemical properties of sorbents based on bentonite clay, modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by the «coprecipitation»

Nikitina N.V., Komov D.N., Kazarinov I.A., Nikitina N.V.

Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov

Sorption is a promising method in water treatment. A variety of materials can be used as sorbents but, nowadays, the interest in environmentally safe natural sorbents is growing. The purpose of this work was to develop effective sorbents based on bentonite modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by coprecipitation to enhance their sorption capacity for anions. Natural bentonite was modified with iron (III) and aluminum polyhydroxocations by coprecipitation. Some samples were subjected to heat treatment in an inert atmosphere of argon.

The chemical and mineral composition of the modified sorbents was studied. The introduction of aluminum and iron (III) polyhydroxocations into bentonite by coprecipitation was shown not to change the mineral and phase composition of bentonite (the minerals montmorillonite, α -crystalite, and plagioclase were found in all cases). Annealing of the samples under study led to changes in their mineral composition. The mineral illite instead of montmorillonite appeared in both the source bentonite and its samples modified with iron polyhydroxocations. Bentonite modification increases the number of micropores and mesopores and decreases that of macropores as compared with the source clay. The 1.5–8.0 nm pores add up to the majority of the pores in our modified samples. A similar relationship is also kept for the modified sorbent samples annealed at 550°C.

The specific surface area of the modified sorbents significantly increases in comparison with the initial bentonite. A significant rise in the specific surface area is observed for the iron-modified samples, it reaches 227 m²/g when 10 mmol/g of iron (III) has been added. Chromates, arsenates, and selenite anions were chosen as test ones to study sorption on the modified sorbents. Bentonite modification results in a considerable increase in the limiting adsorption of these anions. Of all the studied anions, arsenate exhibits the highest sorption activity: the limiting sorption on the iron-modified sorbent reaches 21.3 mg/g. High-temperature annealing reduces the adsorption activity of the sorbent surface. Thus, bentonite modification with aluminum and iron (III) polyhydroxocations by coprecipitation allows obtaining small-pore (nanostructured) sorbents with a developed surface (the predominant pore sizes within 1.5–8.0 nm). The specific surface area of such sorbents depends on the amount of the introduced modifying component (iron (III) and aluminum). The modification of bentonite with aluminum and iron (III) polyhydroxocations was shown to lead to an increase in the sorption capacity of the sorbents prepared in relation to chromates, arsenates, and selenites.

Keywords: bentonite, sorbent, sorption of chromates, arsenates and selenites, specific surface area, polyhydroxocations, coprecipitation.

Введение

Многие загрязнители окружающей среды (As, P, Cr, Se, Te, S, F) существуют в природе в виде анионов солей, растворенных в воде или сорбированных на компонентах почв. Их перераспределение (миграция) осуществляется путем сорбционно-десорбционных процессов. Во всех природных водах и почвах присутствуют карбонат-ионы (растворенный углекислый газ) и остатки органических кислот, которые оказывают постоянное влияние на все природные сорбционно-миграционные процессы.

Фосфат-, галогенид-, сульфат-ионы также играют важную роль в биосферных процессах. Источниками поступления мышьяка, селена, хрома и других элементов в окружающую среду являются естественные (выветривание минералов и геотермальные процессы) и антропогенные факторы (рудничные воды, угольная зольная пыль, пестициды, металлургическое производство). Это важно для состояния окружающей среды, т.к. арсенит-, арсенат-, селенит-анионы более токсичны, чем многие их органические и неорганические восстановленные формы. Одним из способов для поддержания безопасности водоемов является разработка эффективных очистительных технологий, среди которых очень важное место занимают адсорбционные.

В настоящее время значительно возрос интерес к созданию новых экологически безопасных сорбентов на основе природных глинистых материалов и алюмосиликатов [1]. В сравнении с другими недорогими адсорбентами, глины и композиционные материалы на их основе имеют более высокую адсорбционную емкость. Bentonиты, монтмориллониты, каолиниты, иллиты, хлориты и другие глинистые минералы широко используются из-за их высокой удельной площади поверхности, химической и механической стабильности, варьирования поверхностных и структурных характеристик и низкой стоимости [2, 3]. Сдерживающим фактором широкого использования природных сорбентов для очистки питьевой воды и промышленных стоков является отсутствие эффективных технологий гранулирования, поскольку глинистые минералы подвержены в водных средах эффекту пептизации.

Значительным достижением в области создания новых сорбционных материалов является разработка методов получения полусинтетических микропористых сорбентов на основе слоистых природных силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и основных солей алюминия, железа (III), титана, хрома и др., так называемых пиллар-глин. В основе получения таких

сорбентов лежит реакция замещения межслоевых обменных катионов исходного минерала на олигомерные полигидроксокатионы [4, 5]. Преимуществом пиллар-сорбентов по сравнению с синтетическими цеолитами является их большая открытая микропористость, что улучшает кинетику сорбционных и каталитических процессов, а также относительная дешевизна, что немаловажно для применения их в процессах очистки воды.

Цель данной работы - разработка сорбентов на основе бентонита, модифицированного полигидроксокатамионами железа (III) и алюминия методом «соосаждения» для повышения их сорбционной способности по отношению к анионам.

Эксперимент

Модифицирование бентонита проводилось методом «соосаждения» (интеркалирования, или пилларирования) [6, 7]. В водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии равен 8) добавляли соль FeCl_3 (AlCl_3) в количествах, при которых концентрация железа (алюминия) составляла 1; 2; 3; 4; 5; 10 ммоль $\text{Me}^{3+}/\text{г}$ бентонита. Затем суспензию обрабатывали ультразвуком с частотой 22 Гц в течение 3-х минут [8]. Далее в приготовленную суспензию добавляли 0.5 М раствор NaOH и в течение суток суспензию подвергали старению при комнатной температуре. Через 24 часа полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы на воронке Бюхнера при помощи вакуумного насоса, отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы и высушивали при 80°C. Затем некоторые образцы подвергали термообработке в атмосфере аргона при 550°C в течение одного часа.

Объекты исследования: природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) – образец 1; природный бентонит, модифицированный полигидроксокатамионами железа (III) по методу «соосаждения» (1, 2, 3, 4, 5, 10 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита) – образцы: Fe_1; Fe_2; Fe_3; Fe_4; Fe_5; Fe_10, соответственно; природный бентонит, модифицированный полигидроксокатамионами алюминия по методу «соосаждения» (1, 2, 3, 4, 5, 10 ммоль $[\text{Al}^{3+}]/\text{г}$ бентонита): образцы: Al_1; Al_2; Al_3; Al_4; Al_5; Al_10, соответственно; природный бентонит, отожжённый при $t=550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере – образец 1-О; природный бентонит, модифицированный полигидроксокатамионами железа (III) по методу «соосаждения» (5 ммоль $[\text{Fe}^{3+}]/\text{г}$ бентонита) и отожжённый при $t=550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере: образец Fe_5-О; природный бентонит, модифицированный полигидроксокатамионами алюминия по методу «соосаждения» (5 ммоль $[\text{Al}^{3+}]/\text{г}$ бентонита) и отожжённый при $t=550^\circ\text{C}$ в течение 1 часа в инертной атмосфере: образец Al_5-О.

Обсуждение результатов

Химический и минеральный состав модифицированных сорбентов на основе бентонита. В таблице 1 приведены данные об элементном составе некоторых образцов сорбентов, модифицированных полигидроксокатамионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения». Количественный анализ элементного состава производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом фундаментальных параметров.

Данные таблицы 1 показывают, что увеличение концентрации модифицирующего компонента приводит к повышению концентрации соответствующего элемента в образце сорбента. Это повышение происходит, в результате замещения обменных катионов бентонита. Высокотемпературный отжиг не значительно влияет на химический состав образцов.

Таблица 1. Элементный состав модифицированных образцов сорбентов на основе бентонита

Химический элемент	Содержание элемента, мас.%							
	обр.1	обр. 1-О	обр. Fe_5	обр. Fe_5-О	обр. Al_5	обр. Al_5-О	обр. Fe_10	обр. Al_10
Al	4.8	8.0	5.6	6.5	16.1	14.5	4.1	18.9
Fe	29.1	14.9	56.6	51.0	17.4	22.9	69.9	27.5
Si	40.7	45.6	30.8	31.7	46.9	30.8	16.5	33.9
Ca	16.1	17.4	0.6	3.7	12.1	13.1	5.1	10.6
K	4.8	5.2	1.9	3.6	4.7	14.9	1.5	3.9
Ti	2.8	0.9	1.1	1.5	2.2	2.3	0.9	2.5

На рис. 1-2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного бентонита и модифицированных сорбентов на основе бентонита до отжига и отожжённые при 550°C в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с кобальтовым анодом (Co-K α излучение).

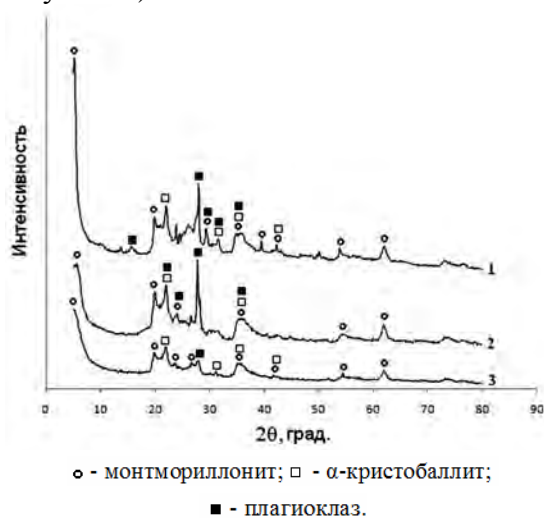


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов сорбентов:
1 – образец 1; 2 – образец Al₅;
3 – образец Fe₅

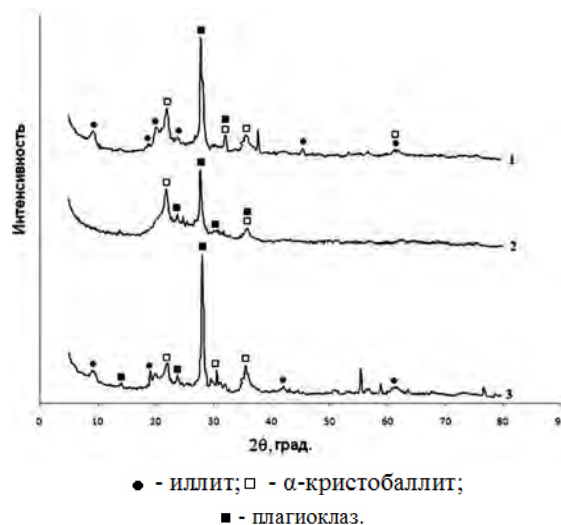


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов сорбентов, отожжённых при 550°C в атмосфере аргона: 1 – образец 1-О; 2 – образец Al₅-О; 3 – образец Fe₅-О

Как следует из полученных дифрактограмм, дополнительное введение в бентонит полигидроксокатионов алюминия и железа (III) по методу «соосаждения» не приводит к изменению минерального и фазового состава бентонита (во всех рассмотренных случаях наблюдаются минералы: монтмориллонит, α -кристобаллит, плагиоклаз). Отжиг исследуемых образцов при 550°C в атмосфере аргона приводит к изменениям в минеральном составе сорбентов. В исходном бентоните и в образцах, модифицированных полигидроксокатионами железа вместо монтмориллонита

появляется минерал иллит. В тоже время для сорбентов, модифицированных полигидроксокаатионами алюминия монтмориллонит разлагается полностью.

Влияние концентрации модифицирующего компонента на величину удельной площади поверхности сорбентов. В таблице 2 приведены данные о влиянии концентрации железа (III) и алюминия, вводимых по методу «соосаждения», на величину удельной площади поверхности сорбентов, полученных на основе бентонита.

Таблица 2. Величины удельной площади поверхности исследуемых сорбентов

Образец	Соотношение $[Me^{3+}]/1g$ бентонита, ммоль/г	Удельная площадь поверхность $S_{уд}$, м ² /г
Исходный бентонит (образец 1)	-	51
образец Fe_1	1	103
образец Fe_2	2	127
образец Fe_3	3	144
образец Fe_4	4	158
образец Fe_5	5	172
образец Fe_10	10	227
образец Al_1	1	83
образец Al_2	2	84
образец Al_3	3	84
образец Al_4	4	85
образец Al_5	5	86
образец Al_10	10	110

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что модифицирование бентонита по методу «соосаждения» позволяет существенно повысить величину удельной площади поверхности сорбентов. Особенно значительное увеличение удельной площади поверхности происходит при модифицировании бентонита ионами железа (III), которая достигает 227 м²/г при концентрации вводимого железа (III) 10 ммоль/г. Увеличение концентрации алюминия практически не влияет на величину удельной площади поверхности модифицированного бентонита, которая составляет в среднем 83-86 м²/г. Но и эти величины $S_{уд}$ существенно выше значений удельной площади поверхности исследуемого бентонита.

Пористая структура исследуемых сорбентов. Результаты изучения пористой структуры бентонита и сорбентов на его основе, модифицированных полигидроксокаатионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения», представлены в таблице 3.

Из данных таблицы видно, что модифицирование бентонита приводит к увеличению числа микро- и мезопор и к уменьшению числа макропор в сравнении с исходным бентонитом. Большая доля пор всех модифицированных образцов приходится на поры размером 1.5-8.0 нм. Аналогичная зависимость сохраняется и для модифицированных образцов сорбентов, но отожжённых при 550°C. Структурные характеристики (величина удельной площади поверхности, пористая структура, распределение пор по размерам) образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA (США).

Таблица 3. Основные характеристики пористой структуры модифицированных полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия сорбентов на основе бентонита по методу «соосаждения»

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	Распределение пор по размерам, %			
			1.5-2.0 нм	2.0-4.0 нм	4.0-8.0 нм	более 8 нм
образец 1	51	0.061	9	21	21	49
образец 1-О	37	0.092	6	16	23	55
образец Al_5	86	0.125	22	46	19	13
образец Fe_5	172	0.122	23	47	18	12
образец Al_5-О	67	0.112	21	43	20	16
образец Fe_5-О	101	0.114	21	42	21	16

Изучение сорбционных характеристик модифицированных сорбентов на основе бентонита. В качестве тестирующих анионов при изучении сорбции модифицированными сорбентами на основе бентонита, полученными по методу «соосаждения», были выбраны хромат-, арсенат- и селенит-анионы. Методика сорбционного эксперимента заключалась в следующем: навески исследуемых образцов сорбентов массой 2 г заливали дистиллированной водой на 1 час, затем декантировали и заливали 100 мл модельного раствора (K_3AsO_4 , Na_2CrO_4 , Na_2SeO_3) различной концентрации, выдерживая 2 часа до достижения равновесной концентрации в растворе. Затем отбирали пробы из средних слоёв раствора. Количественный анализ элементного состава пробы производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом калибровочных кривых.

Данные по кинетике сорбции этих анионов на исследуемых сорбентах свидетельствуют о том, что насыщение сорбентов анионами в данных условиях происходит в течение 2-х часов. Поэтому в дальнейшем, при снятии изотерм сорбции время установления адсорбционного равновесия составляло 2 часа.

На рис. 3-6 в качестве примера приведены изотермы сорбции арсенат- и селенит-анионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах, модифицированных по методу «соосаждения».

Полученные изотермы хорошо аппроксимируются уравнением Ленгмюра (1). Это свидетельствует о том, что адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах с образованием мономолекулярного слоя.

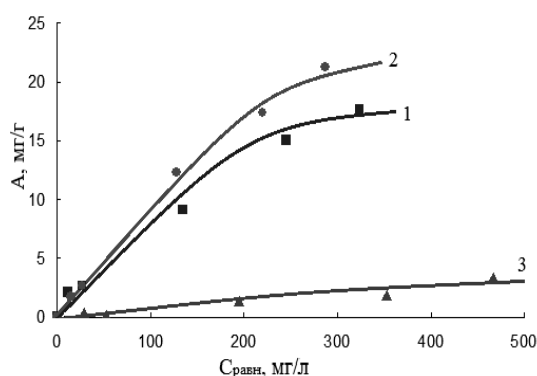


Рис. 3. Изотермы сорбции арсенат ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1 - образец Fe_5; 2 - образец Al_5; 3 - образец 1

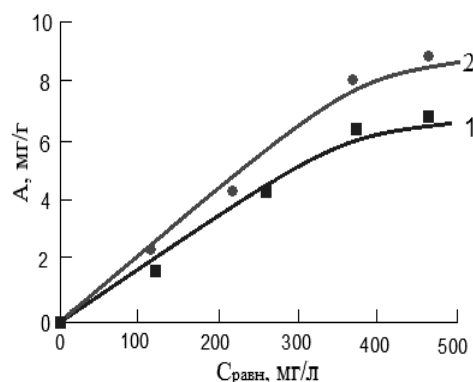


Рис. 4. Изотермы сорбции арсенат ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1 - образец Fe_5-О; 2 - образец Al_5-О

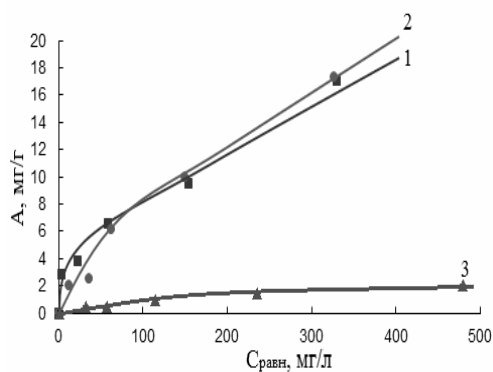


Рис. 5. Изотермы сорбции селенит-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1 - образец Fe_5; 2 - образец Al_5; 3 - образец 1

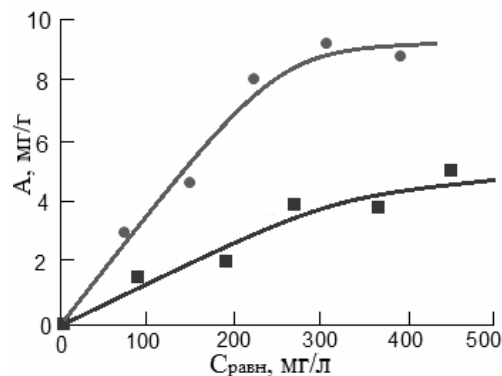


Рис. 6. Изотермы сорбции селенит-ионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах: 1- образец Fe_5-O; 2- образец Al_5-O

Крутой восходящий фронт полученных изотерм указывает на хемосорбционный и (или) ионообменный характер взаимодействия [9] ионов с поверхностью сорбционных материалов.

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{(1 + K \cdot C_p)}, \quad (1)$$

где K – константа сорбционного равновесия, C_p – равновесная концентрация аниона в растворе, A_{∞} – величина предельной адсорбции.

Полученные изотермы были графически обработаны в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах (2):

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C_p}. \quad (2)$$

В качестве примера на рис. 7 приведены изотермы сорбции селенит-анионов.

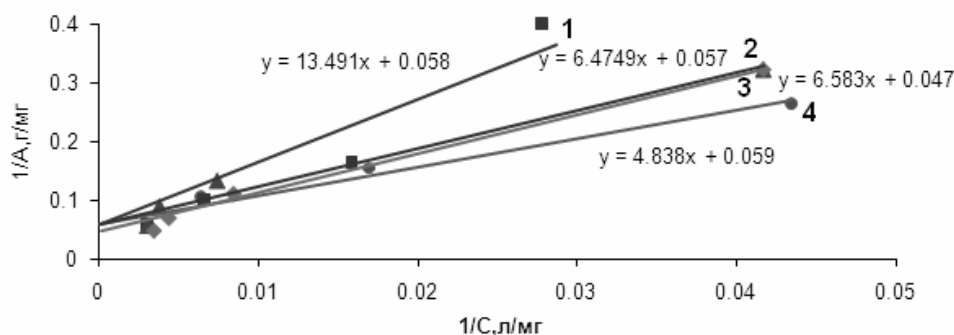


Рис. 7. Изотермы сорбции в нейтральной среде на модифицированных сорбентах, представленные в обратных координатах в соответствии с уравнением Ленгмюра:

1 – селенит-анион для образца Al_5; 2 –арсенат-анион для образца Al_5;
3 – селенит-анион для образца Fe_5; 4 – арсенат-анион для образца Fe_5

По уравнениям регрессии были определены величины предельной адсорбции исследуемых анионов на исходном бентоните и на модифицированных сорбентах, значения которых представлены в таблице 4.

Таблица 4. Значения предельной адсорбционной емкости различных анионов для исследуемых сорбентов

Образец	Величина предельной адсорбции, мг/г		
	арсенат-анион	хромат-анион	селенит-анион
образец 1	3.3	1.0	2.0
образец Fe_5	21.3	8.7	17.3
образец Al_5	17.6	10.6	17.0
образец Fe_5-O	6.7	2.3	4.5
образец Al_5-O	8.4	4.7	9.1

Как следует из полученных данных, модифицирование бентонита соединениями железа (III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к значительному увеличению значения предельной адсорбции исследуемых анионов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность из изученных анионов проявляют арсенат-анионы: величина предельной адсорбции выше на железомодифицированном сорбенте, которая достигает 21.3 мг/г. Высокотемпературный отжиг снижает адсорбционную активность поверхности сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения».

Заключение

Изучены физико-химические свойства природного бентонита и сорбентов на его основе. Установлено, что модифицирование природного бентонита полигидроксокатаионами железа (III) и алюминия по методу «соосаждения» приводит к изменению его химического состава, структурных и сорбционных свойств.

Установлено, что модифицированные сорбенты на основе природного бентонита являются мелкопористыми (наноструктурными) объектами с преобладанием пор размером 1.5-8.0 нм. Величина удельной площади поверхности сорбентов зависит от количества вводимого модифицирующего компонента (железа (III) и алюминия), и для Fe-модифицированных сорбентов достигает 200 м²/г, что значительно превышает величины удельной площади поверхности Al-модифицированных сорбентов и исходного бентонита.

Показано, что модифицирование бентонита полигидроксокатаионами приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам. Наибольшую сорбционную активность из изученных анионов проявляют арсенат-анионы: величина предельной адсорбции на Fe-модифицированном сорбенте достигает 21.3 мг/г. Высокотемпературный обжиг снижает адсорбционную активность поверхности сорбентов, модифицированных по методу «соосаждения».

Результаты были получены в рамках выполнения государственного задания № 4.1212.2014/К Минобрнауки России.

Список литературы

- Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учеб. пособие для вузов 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2002. 336 с.
- Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 169 с.

3.Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова думка, 1981. 207 с.

4.Комов Д.Н., Никитина Н.В., Казаринов И.А. // *Известия Саратовского университета. Новая Серия. Серия Химия. Биология. Экология.* 2015. Т. 15, вып. 2. С. 27-34.

5.Печенюк С.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2008. Т. 8, вып. 3. С. 380-429.

6.Narayanan S., Deshpande K. // *Applied Catalysis A: Genegal.* 2000. Vol. 193, No 1-2. pp. 7-27.

7.Brindley G.W., Sempels R.E. // *Clays and Clay Minerals.* 1977. Vol. 12. No 3. pp. 229-237.

8.Комаров В.С. // *Коллоидный журнал.* 1995. Т. 57. № 1. С. 51 -54.

9.Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* 2011. Т. 53, № 3. С. 36-39.

References

1. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Lozanovskaya I.N., E'kologiya i ohrana biosfery pri ximicheskom zagryaznenii: ucheb. posobie dlya vuzov 2-e izd., pererab. i dop., M., Vysshaya shkola, 2002, 336 p.

2.Smironov A.D., Sorbcionnaya ochistka vody. L., Ximiya, 1982, 169 p.

3.Tarasevich Yu.I., Prirodnye sorbenty v processax ochistki vody, Kiev, Naukova dumka, 1981, 207 p.

4.Komov D.N., Nikitina N.V., Kazarinov I.A., *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Novaya Seriya. Seriya Ximiya. Biologiya. E'kologiya*, 2015, Vol. 15, No 2, pp. 27-34.

5.Pechenyuk S.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 380-429.

6.Narayanan S., Deshpande K., *Applied Catalysis A: Genegal.*, 2000, Vol. 193, No 1-2, pp. 7-27.

7.Brindley G.W., Sempels R.E., *Clays and Clay Minerals*, 1977, Vol. 12, No 3, pp. 229-237.

8.Komarov V.S., *Kolloidnyj zhurnal*, 1995, Vol. 57, No 1, pp. 51-54.

9. Savel'ev G.G., Jurmazova T.A., Shahova N.B., *Izv. vuzov. Himiya i himicheskaja tehnologiya*, 2011, Vol. 53, No 3, pp. 36-39.

Никитина Надежда Владимировна – аспирант, кафедра физической химии, Институт химии, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

Казаринов Иван Алексеевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Институт химии, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

Комов Дмитрий Николаевич – аспирант, кафедра физической химии, Институт химии, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов

Никитина Наталья Владимировна – студентка, кафедра физической химии, Институт химии, Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

Nikitina Nadezhda V. – the post-graduate student, department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Saratov. E-mail: nikitinanadia2610@ya.ru

Kazarinov Ivan A. – Dr. Sc. Chem, prof, head of the chair of physical chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Saratov. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Komov Dmitrii N. – the post-graduate student, department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Saratov

Nikitina Natalia V. – student, department of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Saratov