



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/9216

Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном

**Александр Александрович Шмелев[✉],
Роман Владимирович Шафигулин, Анджела Владимировна Буланова**

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,
Самара, Россия

[✉]shmelsasha@yandex.ru

Аннотация. Одним из эффективных методов очистки водных сред от загрязнителей является адсорбция. Актуальной задачей является модифицирование и допирование структуры TiO_2 , что позволяет улучшить его адсорбционные характеристики. Целью работы являлось изучение влияния лантана на адсорбционные характеристики диоксида титана при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С.

Методом темплатного синтеза были получены образцы мезопористого диоксида титана, допированного различным количеством лантана – 2.2 масс.%, 9.5 масс.% и 17.9 масс.% - $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ соответственно, и образец недопированного TiO_2 . Полученные материалы были изучены при помощи методов рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Адсорбционные свойства полученных диоксидов титана изучали на примере адсорбции из водных растворов метилового оранжевого и ализаринового красного С.

На дифрактограммах синтезированных образцов присутствовали только рефлексы, характерные для фазы TiO_2 типа анатаза. Показано, что при допировании TiO_2 лантаном происходит уменьшение размера кристаллитов по сравнению с размером недопированного образца. Допирование образца лантаном позволило увеличить удельную площадь поверхности материалов с $67 \text{ м}^2/\text{г}$ у недопированного образца, до $104\text{-}108 \text{ м}^2/\text{г}$ у допированных образцов. Допирование лантаном улучшило адсорбционные свойства полученных допированных образцов La/TiO_2 , по сравнению с недопированным TiO_2 . Метилоранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с другими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса.

Ключевые слова: мезопористый диоксид титана, допирование редкоземельными металлами, адсорбция красителей из водных растворов, лантан

Благодарности: Работа выполнена при поддержке гранта FSSS-2020-0016 в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ.

Для цитирования: Шмелев А.А., Шафигулин Р.В., Буланова А.В. Адсорбция метилового оранжевого и ализаринового красного С на мезопористом диоксиде титана, допированном лантаном // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2022. Т. 22, № 2. С. 139-145. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9216>

Original article

Adsorption of methyl orange and alizarin red S on mesoporous titanium dioxide doped with lanthanum

Alexander A. Shmelev[✉], Roman V. Shafigulin, Andzhela V. Bulanova

Korolev Samara National Research University, Samara, Russian Federation

[✉]shmelsasha@yandex.ru

Abstract. Adsorption is one of the effective methods for the purification of aqueous media from pollutants. An urgent problem is the modification and doping of the structure of TiO_2 , which improves its adsorption characteristics. The aim of this study was the investigation of the effect of lanthanum on the adsorption characteristics of titanium dioxide during the adsorption of methyl orange and alizarin red S.

Using the template synthesis method, samples of mesoporous titanium dioxide doped with various amounts of lanthanum were obtained – 2.2 wt.%, 9.5 wt.% and 17.9 wt.% – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$, $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$ respectively, and a sample of undoped TiO_2 was used. The obtained materials were studied using X-ray phase analysis and the low-temperature adsorption-desorption of nitrogen. The adsorption properties of the obtained titanium dioxides were studied based on the example of adsorption from aqueous solutions of methyl orange and alizarin red S.

The diffraction patterns of the synthesized samples contained only reflexes characteristic of the TiO_2 phase of anatase type. It was shown that the doping of TiO_2 with lanthanum led to a decrease in the size of crystallites in comparison with the size of the undoped sample. Doping the sample with lanthanum allowed increasing the specific surface area of materials from $67 \text{ m}^2/\text{g}$ for an undoped sample, up to $104\text{-}108 \text{ m}^2/\text{g}$ for doped samples. Doping with lanthanum improved the adsorption properties of the resulting doped La/TiO_2 samples, compared to undoped TiO_2 . The best adsorption of methyl orange and alizarin red S was revealed for the $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ sample, which is consistent with its highest pore volume compared to other samples. The adsorption of methyl orange on $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ after 3 hours was 66%, the complete adsorption of alizarin red S from its aqueous solution occurred after 2 hours from the start of the process.

Keywords: mesoporous titanium dioxide, doping with rare earth metals, adsorption of dyes from aqueous solutions, lanthanum

Acknowledgments: The study was supported by grant FSSS-2020-0016 as part of the state task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation..

For citation: Shmelev A.A., Shafigulin R.V., Bulanova A.V. Adsorption of methyl orange and alizarin red S on mesoporous titanium dioxide doped with lanthanum. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(2): 139-145. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/9216>

Введение

Задача удаления из водных сред промышленных загрязнителей в течение долгого времени является актуальной. Главными загрязнителями воды являются нефть и нефтепродукты [1, 2], кислоты [3], щелочи, соли, фенолы [4, 5], пестициды [6, 7], синтетические поверхностные вещества [8], тяжелые металлы [9, 10], фармацевтические препараты [11] и красители [12, 13]. Органические красители являются одними из наиболее значимых загрязнителей водных сред, они используются в различных отраслях промышленности, таких как текстильная [14], косметическая [15], целлюлозно-бумажная и др. Большинство синтетических красителей являются токсичными для человека, так как они могут вызывать дерматиты [16], аллергии [17], онкологические заболевания [18] и генетические мутации. Эти красители также способны подавлять фотосинтез и могут быть токсичными для водных организмов.

Одним из эффективных методов очистки водных сред является адсорбция.

Исследование адсорбционных свойств диоксида титана (TiO_2) является важной задачей, поскольку он обладает рядом преимуществ перед другими адсорбентами, такими как химическая стойкость, широкая распространенность, высокая удельная поверхность, низкая стоимость и токсичность. Одной из актуальных задач является модифицирование и допирование структуры TiO_2 , что позволяет улучшить его адсорбционные характеристики. Целью работы являлось изучение влияния лантана на адсорбционные характеристики диоксида титана при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С.

Экспериментальная часть

Образцы мезопористого диоксида титана, и диоксида титана, допированного лантаном были получены при помощи темплатного золь-гель синтеза. Навеску цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) растворяли в этиловом спирте, после чего, к раствору при постоянном перемешивании последовательно добавляли уксусную кислоту и этюксид титана. Для

синтеза образцов допированных лантаном к реакционной смеси добавляли водный раствор нитрата лантана. Полученный раствор перемешивали в течение 3 часов, после чего выдерживали на воздухе в течение 10 дней до получения ксерогеля, который впоследствии подвергали температурной обработке в муфельной печи в течение 3 часов при температуре 500°C. В результате, был получен образец TiO₂, недопированный лантаном, и три допированных образца с различным количеством лантана – 2.2 масс.%, 9.5 масс.% и 17.9 масс.% – образцы La(2.2)/TiO₂, La(9.5)/TiO₂, La(17.9)/TiO₂ соответственно.

Текстурные характеристики исследуемых материалов были определены методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с помощью адсорбционного порозиметра Quantochrom Autosorb-1. Для определения удельной площади поверхности использовали модель БЭТ; общий объем пор и распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели ВЖН.

Дифрактограммы полученных образцов снимали на дифрактометре Rigaku Miniflex 600, оснащенный детектором с графитовым монохроматором и медным

антикатодом, Cu-Kα излучение ($\lambda=1.54187\text{Å}$). Для обработки дифрактограмм использовали метод Ритвельда и программу Maud. Размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера [19]. Параметры решетки были рассчитаны с использованием индексов Миллера.

Адсорбционные свойства полученных диоксидов титана изучали на примере адсорбции из водных растворов метилового оранжевого и ализаринового красного С. Для проведения испытания навеску исследуемого адсорбента помещали в водные растворы метилового оранжевого с концентрацией 2 ppm, и ализаринового красного С с концентрацией 25 ppm. Полученные смеси перемешивали в стеклянном стакане при помощи магнитной мешалки без доступа постороннего света. Отбор проб проводили через 1; 1.5; 2, 3 часа от начала процесса. Пробы фильтровали на целлюлозном фильтре с диаметром пор 0.45 мкм. Изменение концентрации адсорбируемых веществ определяли при помощи однолучевого сканирующего спектрофотометра Unicо 2800. Оптическую плотность растворов определяли при 464 нм для метилового оранжевого и 420 нм для ализаринового красного С.

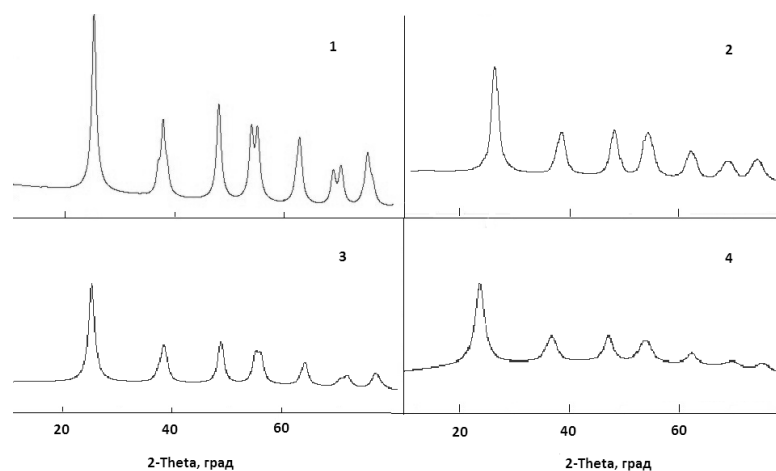


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 1. Diffractograms of the synthesized samples (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Таблица 1. Параметры решетки и размеры частиц синтезированных образцов
 Table 1. Lattice Parameters and Particle Sizes of the Synthesized Samples

Образец	Размер частиц, нм	Параметры a=b	Параметр c
TiO ₂	16.9	3.7860	9.4948
La(2.2)/TiO ₂	11.8	3.7861	9.4616
La(9.5)/TiO ₂	10.0	3.7918	9.4800
La(17.9)/TiO ₂	6.5	3.8139	9.5370

Обсуждение результатов

Для исследования структуры полученных допированных и недопированных лантаном образцов TiO₂ использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Полученные дифрактограммы приведены на рис. 1.

На всех дифрактограммах полученных образцов присутствуют только пики, характерные для фазы анатаза при углах (2θ) 25.3°, 37.9°, 47.9°, 54.0°, 55.0°, 62.7°, 68.9°, 70.1°, 75.9°. На дифрактограммах не обнаружено рефлексов, характерных для фазы La₂O₃. На основе полученных дифрактограмм, используя уравнение Шеррера, были рассчитаны размеры частиц. Параметры кристаллических решеток, синтезированных образцов, рассчитывали с использованием индексов Миллера. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Размер кристаллитов допированных образцов уменьшается при введении лантана в структуру TiO₂. С увеличением количества лантана происходит уменьшение размера кристаллитов. Уменьшение размеров кристаллитов может быть связано с наличием ионов La³⁺, которые могут препятствовать росту кристаллитов. Наличие лантана в структуре TiO₂ изменяет параметры кристаллической решетки.

Для изучения текстурных характеристик синтезированных образцов использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. На рис. 2 и 3 приведены изотермы адсорбции – десорбции и распределение пор по размерам исследуемых материалов. В таблице 2 приведены значения удельных площадей поверхности и размеры пор.

На изотермах всех исследуемых образцов присутствуют петли гистерезиса, что

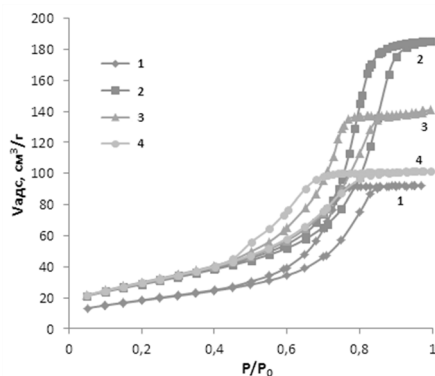


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции образцов недопированного TiO₂ и TiO₂, допированного лантаном (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms of undoped TiO₂ and TiO₂doped with lanthanum (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂)

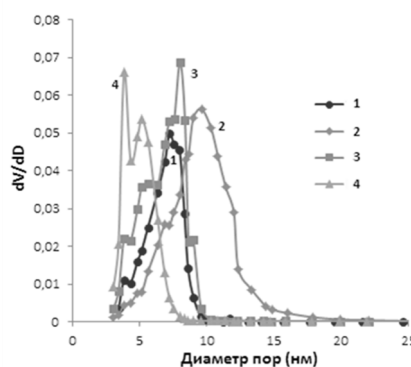


Рис. 3. Распределение пор по размерам для образцов (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

Fig. 3. Pore size distribution for samples (1 – TiO₂; 2 – La(2.2)/TiO₂; 3 – La(9.5)/TiO₂; 4 – La(17.9)/TiO₂).

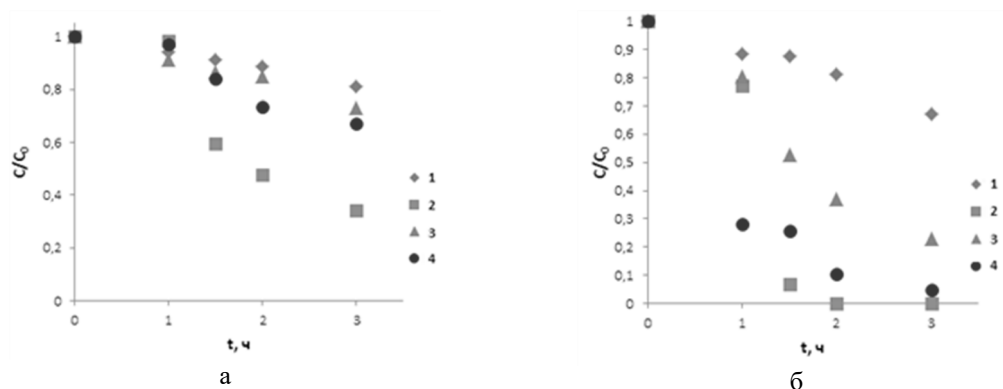


Рис. 4. Кинетические кривые адсорбции на образцах (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$):
 а) метилового оранжевого; б) ализаринового красного С.
 Fig. 4. Kinetic curves of adsorption on samples (1 – TiO_2 ; 2 – $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$; 3 – $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$; 4 – $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$) of a) methyl orange; b) alizarin red S.

является признаком изотерм Ленгмюра IV типа и указывает на то, что полученные материалы являются мезопористыми. Площадь удельной поверхности допированных образцов увеличивается, по сравнению с площадью недопированного образца. Объем пор допированных образцов также увеличивается по сравнению с объемом пор недопированного TiO_2 . При увеличении количества лантана объем пор допированных TiO_2 уменьшается. Максимальный эффективный диаметр пор наблюдается у образца $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и составляет 9.6 нм.

На рис. 4 приведены кинетические кривые адсорбции метилового оранжевого и ализарина красного С из водных растворов в отсутствие света. Изменение их концентрации с течением времени определяли методом спектрофотометрии. Полученные результаты приведены на рис. 4.

Самые слабые адсорбционные свойства при адсорбции метилового оранжевого и ализаринового красного С прояв-

ляет недопированный TiO_2 , что согласуется с его наименьшей площадью поверхности и наименьшим объемом пор. Через 3 часа адсорбция метилового оранжевого на недопированном образце достигает 19%, адсорбция ализаринового красного С 33%. Наибольшую адсорбционную способность проявили образцы $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$, как по отношению к метиловому оранжевому, так и ализарину красному С. Метиловый оранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с другими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса. Меньшую адсорбционную способность образца $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ можно объяснить тем, что морфология его поверхности такова, что не все активные центры доступны для сорбатов.

Таблица 2. Значения удельных площадей поверхности и характеристик пор
 Table 2. Values of Specific Surface Areas and Pore Characteristics

Образец	S по BET ($\text{m}^2/\text{г}$)	$V_{\text{пор}}$ по ВЖ des ($\text{cm}^3/\text{г}$)	$D_{\text{эф}}$ по ВЖ des (нм)
TiO_2	67	0.154	7.221
$\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$	104	0.296	9.608
$\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$	108	0.229	7.997
$\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$	108	0.163	3.833

Заключение

В синтезированных образцах TiO_2 находится в форме анатаза. Рефлексы, соответствующие фазе оксида лантана не обнаружены, что может говорить о статистическом расположении ионов La^{3+} в структурной сетке TiO_2 .

Показано, что допирование лантаном улучшило адсорбционные свойства полученных допированных образцов La/TiO_2 , по сравнению с недопированным TiO_2 . Метилловый оранжевый и ализариновый красный С лучше всего адсорбировались на образцах $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ и $\text{La}(17.9)/\text{TiO}_2$. Самая высокая адсорбция наблюдалась на образце $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$, что согласуется с его наибольшим, по сравнению с дру-

гими образцами, объемом пор. Адсорбция на $\text{La}(2.2)/\text{TiO}_2$ метилового оранжевого через 3 часа составила 66%, адсорбция ализаринового красного С из его водного раствора произошла полностью через 2 часа от начала процесса. Меньшую адсорбцию метилового оранжевого и ализаринового красного С на образце $\text{La}(9.5)/\text{TiO}_2$ можно объяснить недоступностью некоторых адсорбционных центров для адсорбатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Tursi A., De Vietro N., Beneduci A., Milella A., Chidichimo F., Fracassi F., Chidichimo G. Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water. *J. Hazard. Mater.* 2019; 373: 773-782. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.022>
2. Sippel I.Y., Akhmetgaleeva G.A., Removal of Petroleum Products from Water Surface by Chemically Modified Wood Waste. *J. Comput. Theor. Nanos.* 2019; 16: 5261-5264. <https://doi.org/10.1166/jctn.2019.8597>
3. Lin Z.-J., Zheng H.-Q., Zeng Y.-N., Wang Y.-L., Chen J., Cao G.-J., Gu J.-F., Chen B. Effective and selective adsorption of organoarsenic acids from water over a Zr-based metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* 2019; 378: 122196. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122196>
4. Namini A.S., Delbari S.A., Mousavi M., Ghasemi J.B. Synthesis and characterization of novel $\text{ZnO}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$ nanocomposite for water purification by degradation of tetracycline and phenol under visible light irradiation. *Mater. Res. Bull.* 2021; 139: 111247. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111247>
5. Chi Y., Tian C., Li H., Zhao Y. Polymerized Titanium Salts for Algae-Laden Surface Water Treatment and the Algae-Rich Sludge Recycle toward Chromium and Phenol Degradation from Aqueous Solution. *ACS Sustainable Chem.*

- 2019; 7: 12964-12972. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02016>
6. Syafrudin M., Kristanti R.A., Yuniarto A., Hadibarata T., Rhee J., Al-onazi W.A., Algarni T.S., Almarri A.H., Al-Mohaimed A.M. *J. Pesticides in Drinking Water - A Review. Environ. Res. Public Health.* 2022; 19: 2840. <https://doi.org/10.3390/ijerph.18020468>
7. Paramasivan T., Sivarajasekar N., Muthusaravanan S., Subashini R., Prakashmaran J., Sivamani S., Ajmal Koya P. Graphene Family Materials for the Removal of Pesticides from Water. *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology.* 2018; 309-327. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_13
8. Palmer M., Hatley H. The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: a critical review. *Water Res.* 2018; 147: 60-72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>
9. Ain Q.-U., Farooq M.U., Jalees M.I. J. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. *Water Process Eng.* 2020; 33: 101044. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101044>
10. Nayal S. Water purification: Removal of Heavy metals Using Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Metal-Organic Frameworks in Biomedical and Environmental Field.* 2021; 239-268. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63380-6_7



11. An H.J., Bhadra B.N., Khan N.A., Jhung A.H. Adsorptive removal of wide range of pharmaceutical and personal care products from water by using metal azolate framework-6-derived porous carbon. *Chem. Eng. J.* 2018; 343: 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.025>
12. Liu Y., Zhang F., Zhu W., Su D., Sang Z., Yan X., Li S., Liang J., Dou S.X. A multifunctional hierarchical porous SiO₂/GO membrane for high efficiency oil/water separation and dye removal. *Carbon.* 2020; 160: pp. 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.002>
13. Wei Y., Zhu Y., Jiang Y. Photocatalytic self-cleaning carbon nitride nanotube intercalated reduced graphene oxide membranes for enhanced water purification. *Chem. Eng. J.* 2019; 356: 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.108>
14. Singh R.P., Singh P.K., Gupta R., Singh R.L. Treatment and Recycling of Wastewater from Textile Industry. *Advances in Biological Treatment of Industrial Waste Water and their Recycling for a Sustainable Future.* 2019; 225-266. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1468-1_8
15. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 2020; 717: 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
16. Svedman C., Engfeldt M., Malinauskiene L. Textile Contact Dermatitis: How Fabrics Can Induce Dermatitis. *Current Treatment Options in Allergy.* 2019; 6: 103-111. <https://doi.org/10.1007/s40521-019-0197-5>
17. Ahrensboell-Friis U., Simonsen A.B., Dahlin J., Isaksson M., Zachariae C., Johansen J.D. Allergic contact dermatitis from dyes used in the temple of spectacles. *Contact Dermatitis.* 2021; 86: 25-28. <https://doi.org/10.1111/cod.13989>
18. Jacob S.L., Cornell E., Kwa M., Funk W.E., Xu S. Cosmetics and Cancer: Adverse Event Reports Submitted to the Food and Drug Administration. *JNCI Cancer Spectrum.* 2018; 2: pky012. <https://doi.org/10.1093/jncics/pky012>
19. Mathew S., Ganguly P., Kumaravel V., Harrison J., Hinder J.S., Bartlett J., Pillai S.C. Effect of chalcogens (S, Se, and Te) on the anatase phase stability and photocatalytic antimicrobial activity of TiO₂. *Matr. Today: Proc.* 2020; 33: 2458-2464. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.336>

Информации об авторах / Information about the authors

А.А. Шмелев – аспирант кафедры физической химии и хроматографии, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

Р.В. Шафигулин – доцент кафедры физической химии и хроматографии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

А.В. Буланова – профессор кафедры физической химии и хроматографии, д.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П.Королева, Самара, Россия

A.A. Shmelev – Ph.D. student, department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation

R.V. Shafigulin – Ph.D. (chemistry), associate prof., department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation, e-mail: shafiro@mail.ru

A.V. Bulanova – prof., grand Ph.D (chemistry), department of physical chemistry and chromatography, Samara University, Samara, Russian Federation, e-mail: av.bul@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10.03.2022; одобрена после рецензирования 20.04.2022; принята к публикации 29.04.2022.

The article was submitted 10.03.2022; approved after reviewing 20.04.2022; accepted for publication 29.04.2022.