



УДК 541.64

## Гидрофильность активированных углей для очистки питьевой воды по данным нелинейной газовой хроматографии

Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва*

Поступила в редакцию 31.12.2011 г.

### Аннотация

Методом нелинейной газовой хроматографии показано, что модифицирование поверхности активированного угля оксидом серебра и дальнейшее прокаливание сорбента увеличивает его гидрофильность и его сорбционную и обменную емкость.

**Ключевые слова:** газовая хроматография, сорбция, микрочастицы серебра, активированный уголь, очистка воды.

By method of the nonlinear gas chromatography it was shown that modification of the activated carbon with silver oxid and the next calcination increases its hydrophilicity, sorption and exchange capacity.

**Keywords:** Hydrophilicity, gas chromatography, sorption, silver micro particles, activated carbon sorbent, purification of water

### Введение

Для очистки воды от растворенных в ней органических веществ, солей тяжелых металлов, а также от простейших, бактерий и некоторых других санитарно-показательных микроорганизмов традиционно используют активированные угли. Активированные угли (АУ) – это целый класс гидрофобных сорбентов с развитой пористой структурой и поверхностью до  $1800 \text{ м}^2/\text{г}$  [1]. Очистка происходит за счет процессов сорбции и ионного обмена. Для целенаправленного поиска и создания сорбентов такого назначения необходимо изучение геометрии и химии их поверхности на различных стадиях подготовки, механизма взаимодействия с веществами разной природы и оценка гидрофильности. Гидрофильность поверхности сорбента, способность смачиваться, - важнейшая эксплуатационная характеристика, определяющая возможность и эффективность применения его для очистки водных потоков, поэтому до сих пор сорбция воды на активированных углях остается предметом внимания ученых. Этому вопросу посвящено множество исследований независимыми методами [напр., 2], часто дающими противоречивые сведения. В большинстве случаев причиной такого рода противоречий является проявление высокой неоднородности сорбционного поля активированных углей, поэтому в работе для изучения сорбционных свойств АУ использовали

предложенную авторами [3] методику нелинейной обращенной газовой хроматографии, позволяющей с помощью изостерических величин удерживания тестовых сорбатов описать структуру и химию поверхности неоднородного сорбента,

В работе рассмотрено влияние нанесения на поверхность АУ соединения серебра и предварительной температурной обработки на гидрофильность сорбента, его структуру и химию поверхности. Модифицирование угля серебром применяют для придания ему бактерицидных свойств.

## Эксперимент

Объектами исследования были используемые в картриджах водных фильтров фирмы "Барьер" активированные угли, полученные из скорлупы кокосовых орехов путем пиролиза и активированные водяным паром при 800°C: исходный (АУ) и модифицированный серебром\* (АУ-Ag).

Заявленные в сертификате фирмы SUTCLIFFE SPEAKMAN CFRBONS LTD структурные характеристики образцов АУ и модифицированного серебром АУ-Ag близки: удельная поверхность  $S_{уд} \sim 1050 \text{ м}^2/\text{г}$ , из которых на макро- (диаметр  $d > 100 \text{ нм}$ ) и мезопоры ( $5 < d < 100 \text{ нм}$ ) приходится небольшая часть,  $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Общий объем пор  $v$  находился в интервале от 0,47 до 3,1  $\text{см}^3/\text{г}$ , более половины его приходится на мезо- и до 0,5  $\text{см}^3/\text{г}$  – на микропоры. Величину  $v$  углей данной партии дополнительно определяли пропиткой водой [4]. Значения  $v$ , измеренные таким образом, составляют для АУ – 0,56 и для АУ-Ag – 0,47  $\text{см}^3/\text{г}$ .

Для определения рН водной вытяжки порцию угля по описанной в сертификате методике заливали двукратным объемом дистиллированной воды и выдерживали 30 мин. Значение рН водной вытяжки из АУ соответствовало техническому требованию, 6-8, а рН из АУ-Ag превысило норму и составило 8,6. Это позволило предположить, что значительная часть серебра в образце АУ-Ag в его исходном состоянии находится в виде оксида  $\text{Ag}_2\text{O}$ , который при контакте с водой гидролизует и придает воде щелочную реакцию.

Хроматографическим методом изучены образцы, прошедшие термическую обработку в потоке инертного газа при 100 (АУ-1 и АУ-Ag-1) и 250°C (АУ-2 и АУ-Ag-2). Оксид серебра (I) разлагается на металлическое серебро и кислород выше 100°C [5], поэтому при анализе полученных результатов учитывали, что образец модифицированного активированного угля, прокаленный до 100°C (АУ-Ag-1), содержал оксид серебра (I), а прокаленный при 250°C (АУ-Ag-2) – серебро в элементарной форме. Значение рН водной вытяжки из прокаленного при 250°C активированного угля с серебром соответствовало нейтральной среде и подтверждает тот факт, что на поверхности прокаленного образца Ag находится в нульвалентной форме.

Диаметр частиц модифицирующего компонента в АУ-Ag-2 по данным рентгенографии – 18,3 нм. Рентгенографические измерения проводили на дифрактометре ДРОН-3М в отфильтрованном Со-излучении. Расчет размеров частиц основан на анализе формы дифракционных линий. При расчете использовали формулу Селякова-Шеррера:  $D = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$ , где:  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\beta$  – интегральная ширина линии,  $\theta$  – угол Вульфа – Брэгга.

Хроматографические опыты проводили на газовом хроматографе ЛХМ—8МД с детектором по теплопроводности, колонки использовали стальные U-

образные размером 500×3мм. газ-носитель – гелий, расход гелия 20-60 мл/мин, ток моста – 100 ма, температура опыта – 100°С. Перед измерениями образцы кондиционировали в хроматографической колонке в токе газа-носителя при температуре опыта в течение не менее 3 час.

Для хроматографических опытов отсеивали фракцию сорбентов с размером гранул 0,25-0,5 мм. Гранулы, как показали микроскопические снимки, имеют форму острых чешуек, что характерно для слоистых структур. Необходимо отметить, что на поверхности гранул, помещенных в воду, наблюдаются пузырьки воздуха, которые уменьшают сорбционную емкость угля в процессе эксплуатации.

Таблица 1. Характеристики сорбатов – молекулярных зондов: значения молярной массы,  $M$ , температуры кипения,  $T$ , дипольного момента  $\mu^{20}$ , средней молекулярной поляризуемости,  $\alpha$ , площади, занимаемой молекулой в сорбционном слое  $\omega$  [6]

Молекулярный зонд	$M$ , г/моль	$t_{\text{кип}}$ , °С	$\mu^{20}$ , D	$\alpha$ , Å <sup>3</sup>	$\omega$ , Å <sup>2</sup>
н.гексан	86	68.74	0	11.9	51
вода	18	100	1.84	1.62	10.6
метанол	32	64.5	1.7	4.3	18
этанол	46	78.4	1.68	5.6	23.1

В качестве молекулярных зондов -- тестов на сорбционные центры определенной природы [7,8,9], использовали вещества с молекулами различной геометрии и электронной конфигурации: воду, метанол, этанол и н.гексан (табл.1).

Из элюативных кривых молекулярных зондов согласно [3] рассчитывали изотермы сорбции  $a(p)$ ,  $a(p/p_s)$  где  $a$  – концентрация сорбата в сорбенте,  $p$  – соответствующее этой концентрации давление пара вещества в газовой фазе,  $p_s$  – давление насыщенного пара сорбата при температуре опыта [10]. Для расчета  $p_s$  использовали уравнение Антуана [11].

Для всех хроматографических характеристик удерживания имела место хорошая воспроизводимость в достаточно широком интервале расхода газа-носителя, 20 – 60 см<sup>3</sup>/мин, что доказывает их принадлежность к равновесной области процесса [12].

## Результаты и обсуждение

Элюативные кривые сорбатов во всех хроматографических опытах асимметричны, с сильно размытой десорбционной ветвью, при увеличении объема пробы положение максимума смещается в сторону уменьшения времени удерживания. Для спиртов и н.алкана эти характеристики более выражены (рис.1). Молекулярные зонды вымываются из хроматографической колонки в порядке увеличения средней молекулярной поляризуемости  $\alpha$ , которая определяет величину неспецифических дисперсионных сил взаимодействия сорбата с сорбентом: вода – метанол – этанол – н.гексан, причем н.алкан при температурах до 250°С сорбируется необратимо, а определяемое по максимуму хроматографического пика время удерживания  $\tau$  этанола превосходит  $\tau$  метанола в ~ 2 раза. По сравнению с водой при одних и тех же условиях опыта удерживание и сорбция для метанола больше в 5-10 раз (рис.1-4). Таким образом, все изученные образцы активированных углей

проявляют себя как сорбенты с очень высоким неспецифическим потенциалом сорбции и ярко выраженной неоднородностью сорбционного поля.

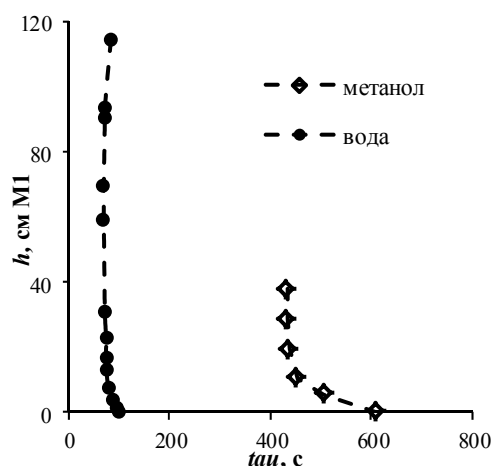


Рис. 1. Зависимость: высота хроматографического пика в максимуме, приведенная к шкале закругления  $M_1$ ,  $h$ , см  $M_1$ , время удерживания,  $\tau$ , с, соответствующее этому максимуму, для воды и метанола на образце АУ-1

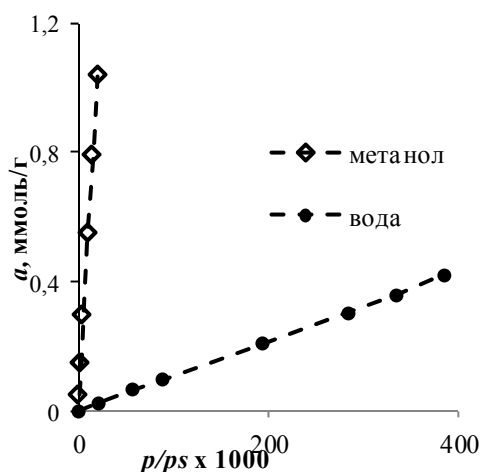


Рис. 2. Изотермы сорбции метанола и воды на образце АУ-2

При анализе полученных результатов учитывали, что активированные угли неоднородны и по структуре и по химическому составу. Пористую структуру АУ с широким диапазоном форм и размеров пор образует неоднородная масса из аморфных участков и графитовых кристаллитов, состоящих из плоскостей, протяженностью 2-3 нм, беспорядочно сдвинутых относительно друг друга. Активированные угли принято относить к гидрофобным сорбентам, так как 87-97% мас элементного состава приходится на углерод. Основной структурный элемент сорбционного пространства АУ на молекулярном уровне организации – базисная грань графита, образуемая атомами углерода, находящегося в состоянии  $sp^2$ -гибридизации с делокализованным четвертым электроном. На них реализуется неспецифическая физическая адсорбция за счет универсальных сил дисперсионного взаимодействия, величину которых определяют средняя молекулярная поляризуемость  $\alpha$ , молярная масса  $M$ , температура кипения  $t_{\text{кип}}$ , сорбата [13]. Кроме того на угле, как на проводнике, за счет наведения диполя в молекуле сорбата проявляются также неспецифические электростатические индукционные силы, величину которых также определяет  $\alpha$ , причем вклад этого вида взаимодействия сорбата с углем может быть основным [14]. При сорбции молекул с постоянным диполем, как например спиртов, также имеет место ориентационное взаимодействие. За счет сложения этих сил угли и проявляют способность к столь сильной неспецифической сорбции. Кроме того на поверхности активированных углей находятся изначально и появляются в процессе активации перегретым водяным паром кислородсодержащие функциональные группы, кислоты Бренстеда: гидроксильные, карбоксильные и фенольные. Именно такие центры придают углям способность смачиваться. Вода сорбируется преимущественно на этих центрах, образуя с ними водородные связи. Это показано в многочисленных работах по ИК-спектроскопии [напр., 15]. На этих же центрах идет процесс ионного обмена, за счет которого происходит очистка воды от тяжелых металлов. Неспецифическое

взаимодействие воды с углеродной частью поверхности активированных углей очень слабо вследствие её низкой поляризуемости. Однако возможны и другие механизмы взаимодействия воды с угольным сорбентом. Еще в [16] высказано предположение, что вода, накапливаясь в месте первичной сорбции, раздвигает углеродные сетки и проникает в межрешеточное пространство по механизму «коллективной сорбции». На основании рентгеноструктурного анализа в сочетании с прямым измерением изотерм сорбции воды на активированных углях установлено, что вода, сорбируясь на краевых дефектах графитоподобных слоев, изменяет межплоскостное расстояние и размер базисных граней графита [2]. При высоких температурах возможна хемосорбция воды на углероде с образованием кислотных групп типа  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Но гидрофильность поверхности угольного сорбента определяют главным образом кислотные протондонорные центры, поэтому для увеличения гидрофильности угли окисляют на воздухе, озоном, азотной кислотой и т.д. [17].

Очевидно, что на сорбентах такой степени неоднородности как угли, в зависимости от места локализации и природы молекулы сорбата одновременно могут быть реализованы различные модели сорбции. И хотя при описании сорбционных свойств тонкопористых активированных углей чаще всего используют модель объемного заполнения, развитие любого сценария сорбции следует рассматривать с образования сорбционного комплекса между молекулой сорбата и первичным сорбционным центром поверхности.

Анализ кривой  $V(a)$  позволяет составить представление о порядке заполнения сорбента сорбатом. Как это следует из рис.3 (кривая 1) процесс заполнения активированного угля АУ водой начинается с образования сорбционного комплекса с самыми активными кислотными центрами. Эти комплексы образуются прежде всего в тонких порах, когда молекула воды взаимодействует одновременно с несколькими поверхностными центрами. Кроме того, при малых заполнениях выполняется наиболее выгодная ориентация молекул сорбата относительно поверхности, поэтому этой области заполнения  $a$  соответствуют наибольшие значения  $V$ . Затем в процесс сорбции вступают менее активные центры – значения  $V$  быстро падают. Далее падение замедляется и наблюдается некоторая область значений  $a$  (от 0,5 до 5 мг/г), в которой величина  $V$  меняется мало, и которую условно можно рассматривать как область некоторой однородности. При  $a > 5$  мг/г начинается быстрый подъем кривой  $V(a)$ , связанный с усилением взаимодействия сорбат-сорбат в сорбционном слое и соответствующий сорбции молекул воды на уже сорбированных молекулах, то есть образованию многослойного кластера в месте первичной сорбции. В микропорах этот этап проходит как капиллярная конденсация. Концентрацию сорбата до этого момента принимали за концентрацию первичных сорбционных центров  $a_m$  и использовали эту величину в качестве количественной меры гидрофильности сорбента.

С увеличением температуры опыта область "однородности" становится уже, подъем кривой  $V(a)$  начинается при меньших заполнениях (рис.3, кривая 5),  $a_m$  уменьшается. Это находится в полном соответствии с принятой нами для анализа результатов модели физической адсорбции как квазихимической поверхностной обратимой экзотермической реакции. Кривые  $V(a)$  для воды и для метанола и на исходном и на модифицированном образцах при более высоких температурах описывают с хорошим приближением ( $R \rightarrow 1$ ) полиномы 3-ей степени, и  $a_m$  определяли по точке перегиба из равенства нулю второй производной [12].

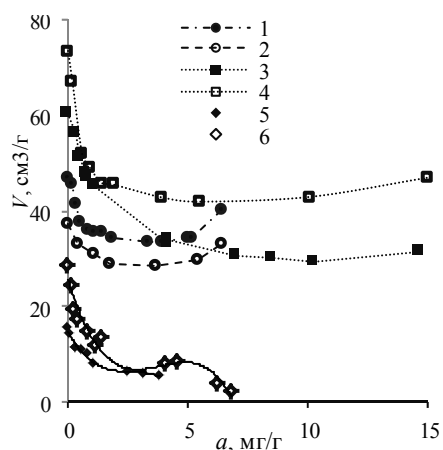


Рис. 3. Зависимость  $V(a)$  воды на образцах АУ-1 (1) АУ-2 (2), АУ-Аг-1(3) и АУ-Аг-2 (4) при  $100^\circ\text{C}$  на образцах АУ-2 (5) и АУ-Аг-2 (6) при  $140^\circ\text{C}$

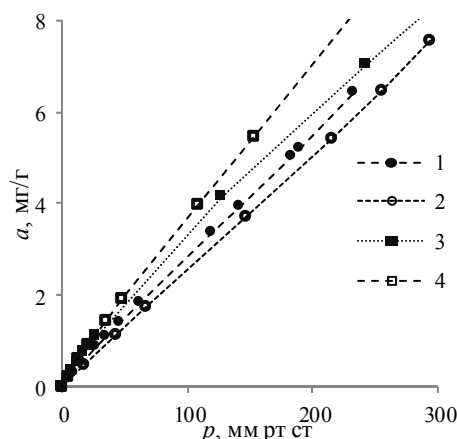


Рис. 4. Изотермы сорбции воды на образцах АУ-1(1), АУ-2(2), АУ-Аг-1(3) и АУ-Аг(4) при  $100^\circ\text{C}$

Прокаливание активированного угля при  $250^\circ\text{C}$  в токе инертного газа в условиях хроматографического опыта должно было увеличить его сорбционную емкость за счет удаления из пор веществ, сорбированных при синтезе и хранении. Но как видно из рис.3и4 изотермы сорбции и кривые  $V(a)$  для воды на прокаленном угле АУ-2 располагаются ниже таковых для исходного угля АУ-1, что указывает на снижение сорбционной емкости активированного угля при прокаливании и связано с удалением центров типа  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и дегидроксилированием поверхности. При этом в первую очередь с поверхности исчезают наиболее активные центры, а  $a_m$  уменьшается с 300 до 220  $\mu\text{mol}/\text{g}$ .

Нанесение на поверхность исходного активированного угля (образец АУ-1) частиц оксида серебра (образец АУ-Аг) вызывает эффект увеличения сорбирующей поверхности относительно воды (рис.3 и 4) несмотря на то, что достаточно большие частицы оксида металла (18 нм), сорбируясь в местах повышенного сорбционного потенциала, то есть на микро- и мезопорах, экранируют их и тем самым уменьшают сорбционный объем. Концентрация первичных центров, на которых сорбируется вода, при модифицировании оксидом металла углеродного сорбента увеличивается почти в три раза: если для образца АУ-1  $a_m$  составляет  $\sim 300$ , то для АУ-Аг до  $\sim 800$   $\mu\text{mol}/\text{g}$ .

Очевидно, что частицы оксидов серебра являются сильнейшими сорбционными центрами для воды. В условиях хроматографического опыта вода адсорбируется на оксиде металла за счет слабой хемосорбции, образуя сорбционный комплекс с катионом серебра за счет взаимодействия по донорно-акцепторному типу [8,13]. Этот процесс в условиях опыта обратим, так после многочисленных опытов все зависимости полностью воспроизводились. В то время как в рабочем режиме фильтра происходит гидролиз оксида серебра, то есть химическое взаимодействие воды с оксидом металла, его разрушение и перенос катионов металла в раствор.

Прокаливание образца АУ-Аг-1 при  $250^\circ\text{C}$  существенно меняет химию поверхности сорбента: с углеродной части поверхности удаляются, как это показано выше, гидрофильные кислотные центры, оксид серебра разлагается до металлического серебра, которое будучи проводником как сорбционный центр не может значительно отличаться от углеродной части поверхности. Это должно было бы привести к уменьшению гидрофильности сорбента. Тем не менее, как это

видно из рис.3 и 4, удерживание воды на прокаленном АУ-Ag-2 сильнее чем на АУ-Ag-1, и сорбционная емкость по воде больше: кривые  $V(a)$  и изотермы сорбции воды на прокаленном образце располагаются выше. Это указывает на то, что прокаливание модифицированного оксидом серебра образца при температуре выше  $100^{\circ}\text{C}$  приводит к появлению на поверхности угольного сорбента более активных кислотных центров. Это не может быть результатом окисления углеродной матрицы оксидом серебра (1-ый электродный потенциал для углерода и серебра составляют 11,26 и 7,58 эВ [5]). В этом случае качестве окислителя выступает кислород, выделяющийся при разложении оксида серебра.

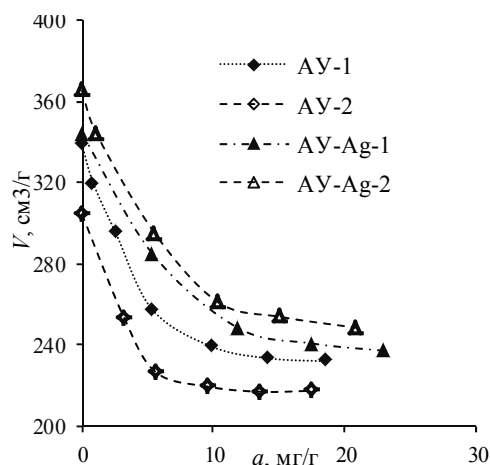


Рис. 5. Зависимость  $V(a)$  метанола на образцах АУ-1, АУ-2, АУ-Ag-1 и АУ-Ag-2 при  $100^{\circ}\text{C}$

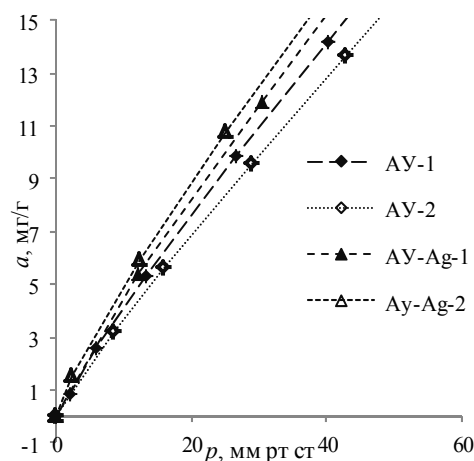


Рис. 6. Изотермы сорбции метанола на образцах АУ-1, АУ-2, АУ-Ag-1 и АУ-Ag при  $100^{\circ}\text{C}$

Очевидно, что спирты как полярные вещества могут сорбироваться на тех же кислотных центрах, что и вода. Но для метанола и его гомологов во взаимодействие с АУ имеет место очень большой вклад неспецифических взаимодействий, дисперсионного и электростатического индукционного, за счет бóльшей поляризуемости (Табл. 1). Необходимо отметить, что предельного заполнения первичных центров всех АУ метанолом и его гомологами в условиях хроматографического опыта не достигается (рис. 5 и 6): в зависимости  $V(a)$  не наблюдается подъема кривой с ростом заполнения, указывающего на образование многослойного кластера (рис. 5). Это означает, что эти молекулярные зонды могут сорбироваться не только на кислотных центрах, с которыми вода образует сорбционные комплексы, но и на гидрофобной части поверхности, что объясняет значительное превышение удерживания и сорбционной емкости всех образцов активированных углей по метанолу по сравнению с водой для (рис. 1-6).

Для полярного метанола, как и для воды имеют место те же закономерности: прокаливание исходного образца АУ-1 при  $100^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению сорбционной активности и емкости, нанесение на поверхность активированного угля оксида серебра их увеличивает, а прокаливание при  $100^{\circ}\text{C}$  образца, модифицированного оксидом серебра, АУ-Ag-1, заметно увеличивает и удерживание и сорбционную емкость по отношению к спиртам (рис. 5 и 6).

## Заключение

Для описания химии поверхности активированных углей как неоднородных сорбентов при изучении их газохроматографическим методом целесообразно использовать зависимость  $V(a)$  сорбатов разной природы..

Модифицирование поверхности активированного угля оксидом серебра значительно повышает его гидрофильность, удерживание и сорбционную ёмкость как по воде, так и по метанолу. Прокаливание исходного угля при температурах  $>100^{\circ}\text{C}$  снижает гидрофильность сорбента и его сорбционную активность как по отношению к воде, так и по отношению к спиртам за счет дегидроксилирования поверхности. Термообработка активированного угля, модифицированного оксидом серебра, при температуре  $>100^{\circ}\text{C}$  вызывает разложение оксида на кислород и металл. При этом за счет окисления поверхности углеродной матрицы увеличивается концентрация поверхностных кислотных центров, а, следовательно, увеличивается гидрофильность, сорбционная и обменная емкость активированного угля.

Необходимо отметить, что при этом сорбент сохраняет бактерицидные свойства за счет металлического серебра, а бесконтрольный переход катионов этого тяжелого металла в воду оказывается исключенным. Термообработку модифицированного образца можно рекомендовать как способ улучшения его эксплуатационных свойств.

## Список литературы

1. Лурье А.А. Хроматографические материалы. М.:Химия, 1978.С.39.
2. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. Механизм адсорбции молекул воды на углеродных адсорбентах. //Успехи химии. 1995. Т.64. Вып.11. С.1055-1072.
3. Котельникова Т.А., Агеев Е.П. Сорбционные свойства некоторых полимерных материалов по данным нелинейной газовой хроматографии // Высокомолекулярные соединения. 2002. А. Т. 44. №8. С.1433-1443.
4. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Муравьева Г.П. Сорбционные свойства силохрома, импрегнированного серебром, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.1. С.147-15
5. Химическая энциклопедия. М. :Большая российская энциклопедия, 1995. Т.4. С.323.
6. McClellan R.L., Hamberger H.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surface.// J.Colloid Interface Sci. 1967. V.23. P.577-599
7. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. С.216
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Под ред. ч.-к. АН СССР К.В.Чмутова. М.: Мир, 1970. С. 225
9. Кроуэлл А. Силы взаимодействия между молекулами газа и поверхностью твердого тела. //Межфазовая граница газ-твердое тело. Под ред. Э.Флада. М.: Мир, 1970. С.150-172.
10. Крейчи М., Паюрек Я., Комерс Р. и др. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии. М.: Мир, 1993. С.206.
11. Справочник химика. Л.: Химия, 1971,Т.
12. Котельникова Т.А., Кузнецов Б.В., Морева А.А., Муравьева Г.П. Сорбционные свойства активированного угля, модифицированного



микрочастицами серебра, по данным нелинейной газовой хроматографии.// Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, Вып. 2, С. 295-303.

13. McClellan R.L., Hamberger H.F. Cross-sectional Areas of Molecules Adsorbed on Solid Surface.//J.Colloid Interface Sci. 1967. V.23. P.577-599

14. Mignolet J.C.P. "Charge-Transfer No-Bond Adsorption of Inert Atoms of Molecules on Metals".// J.Chem.Phys. 1953. V.20. P.1298

15. Садов С.В., Соцкая Н.В., Кравченко Т.А. Кинетические закономерности сорбции молекулярного кислорода катодно активированным синтетическим углем // Журн.физ.химии. 1993. Т.67. С.2027-2029.

16. Савельев Л.Н. Химия твердого топлива. 1979...

17. Otake Y., Jenkins R.G. Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment: Carbon. 1993. V.109. P.31.

*Авторы благодарят сотрудников фирмы "Барьер" за предоставленные сорбенты*

---

**Котельникова Татьяна Александровна** – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

**Кузнецов Борис Васильевич** – к.х.н., ведущий научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

**Морева Анна Андреевна** – младший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

**Муравьева Галина Петровна** – к.х.н., старший научный сотрудник, кафедра физической химии, химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва

**Kotelnokova Tatyana A.** – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow

**Kuznetsov Boris V.** – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow

**Moreva Anna A.** – the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it M.V.Lomonosov, Moscow

**Murav'eva Galina P.** – Cand.Chem.Sci., the senior scientific employee, faculty of physical chemistry, chemical faculty of the Moscow state university it. M.V.Lomonosova, Moscow