

Научная статья

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193

doi: 10.17223/24135542/25/2

Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов

**Лидия Николаевна Скворцова¹, Ксения Игоревна Казанцева²,
Константин Александрович Болгару³**

^{1, 2} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

³ *Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

¹ *lnskvorcova@inbox.ru*

² *xenia.caz@yandex.ru*

³ *kbolgaru2008@yandex.ru*

Аннотация. Синтезированы железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного полупроводниковым соединением TaON, методом автоволнового горения в азоте ферросиликоалюминия с различными добавками (5, 10, 15 мас. %) металлического тантала. Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав, методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности композитов. Проведена количественная оценка поверхностного железа с применением приставки к растровому электронному микроскопу для микрорентгеноспектрального анализа. Исследованы кислотно-основные свойства поверхности композитов методом pH-метрии и индикаторным методом Гаммета–Танабе со спектрофотометрической индикацией. Проведена интегральная оценка кислотности поверхности композитов, идентифицированы поверхностные центры исследуемых композитов. Установлен широкий набор кислотно-основных центров (основных центров Льюиса, рКа –0,29), кислотных центров (рКа 1,3–6,5) и основных центров Бренстеда (рКа 7–13), что указывает на адсорбционную активность композитов к различным поллютантам. Изучена адсорбция хлорамфеникола (CHL), предложены механизмы адсорбционных процессов. Установлена корреляция адсорбционной активности композитов к CHL ($pK_{a1} = 5,5$; $pK_{a2} = 11,3$) с их кислотными свойствами. Исследована фотокаталитическая активность композитов в процессе окислительной деструкции CHL. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного TaON, с добавкой H₂O₂ являются перспективными фотокатализаторами для окислительной деструкции CHL (85–91%) в условиях облучения видимым светом. Высокая активность обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенной системы фото-Фентона.

Ключевые слова: металлокерамические композиты, хлорамфеникол, адсорбция, фотокатализ

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН (проект № 121031800148-5).

Для цитирования: Сковрцова Л.Н., Казанцева К.И., Болгару К.А. Фотокаталитическая окислительная деструкция хлорамфеникола в условиях видимого света с применением железосодержащих металлокерамических композитов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 25. С. 20–30. doi: 10.17223/24135542/25/2

Original article

doi: 10.17223/24135542/25/2

Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions

Lidia N. Skvortsova¹, Ksenia I. Kazantseva², Konstantin A. Bolgaru³

^{1,2} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

³ *Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk, Russia*

¹ *lnskvorcova@inbox.ru*

² *xenia.caz@yandex.ru*

³ *kbolgaru2008@yandex.ru*

Abstract. In the present study iron-containing, metal-ceramic composites based on silicon nitride modified with the semiconductor compound TaON were synthesized by autowave combustion in a nitrogen atmosphere of ferrosilicoaluminum with various additives (5, 10, 15 wt%) of tantalum metal. The phase composition was determined by the X-ray diffraction method, and the morphology of the surfaces of the composites was studied by scanning electron microscopy (SEM). Quantification of surface iron using a scanning electron microscope accessory for X-ray spectral microanalysis was performed. The acid-base properties of the surface of the composites were investigated by pH-metry and the Hammett and Tanabe indicator method with spectrophotometric indication. Integral evaluation of the surface acidity was performed, and the surface centres were identified. A wide set of acid-base centres was established. Lewis basic (pKa -0.29) and acid centres (pKa 1.3-6.5), and Brønsted basic centres (pKa 7-13) were obtained. These results show the adsorption activity of the composites to various pollutants. The adsorption of chloramphenicol (CHL) was studied, and the mechanisms of adsorption processes were proposed. The adsorption activity of composites to CHL (pKa₁=5.5; pKa₂=11.3) correlates with their acidic properties. The photocatalytic activity of composites in the oxidative degradation of CHL was investigated. Iron-containing, metal-ceramic composites based on silicon nitride modified by TaON are promising photocatalysts for the oxidative degradation of CHL (85-91%) under visible light irradiation in the presence of H₂O₂. The high activity of the composites is caused by their adsorption properties and the combination of heterogeneous and homogeneous photo-Fenton photocatalysis systems.

Keywords: metal-ceramic composites, chloramphenicol, adsorption, photocatalysis

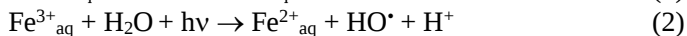
Acknowledgments: The study was supported by the Tomsk State University Development Program (Priority-2030) within the framework of the state task of the Tomsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project № 121031800148-5).

For citation: Skvortsova L.N., Kazantseva K.I., Bolgaru K.A. Photocatalytic Degradation of Chloramphenicol Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under Visible-Light Conditions // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 25, 20–30. doi: 10.17223/24135542/25/2

Введение

Непрерывное поступление трудноокисляемых органических загрязнителей в окружающую среду через сточные воды и бытовые отходы вызывает рост вредного воздействия на водную систему в целом. К таким загрязнителям относятся отходы лекарственных и фармацевтических средств, которые получили название органических микрозагрязнителей (ОМЗ), поскольку характеризуются высокой токсичностью [1].

Очистка воды от ОМЗ с применением стандартных приемов биологической очистки остается малоэффективной (< 7%). Полное удаление фармацевтических поллютантов из водных сред связывают с применением Передовых Окислительных Технологий (AOPs – Advanced Oxidative Processes), сущность которых состоит в генерации частиц с высокой реакционной способностью. AOPs сочетают высокую эффективность в мягких условиях и безопасность для окружающей среды. В этой связи возрос интерес к применению гетерогенного и гомогенного фотокатализа как передовой технологии окисления. В гетерогенном фотокатализе перспективны полупроводниковые материалы, активность которых основана на преобразовании энергии поглощенных фотонов УФ и видимого света в химическую энергию. В условиях гомогенного фотокатализа наиболее популярной остается система фото-Фентона [2, 3] – циклическая реакция, которая обладает высокой эффективностью как возобновляемый источник ОН-радикалов. Механизм процесса фото-Фентона с образованием гидроксил-радикалов представляют следующим образом:



Нами установлена высокая фотокаталитическая активность железосодержащих композитов на основе нитридов бора, кремния, титана и сиалона в процессах окислительной деструкции диклофенака при УФ-облучении [4, 5]. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, TiN, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и фазы металлического железа, что в присутствии H_2O_2 дает возможность для совмещения гетерогенного и гомогенного фотокатализа. В настоящей работе исследована возможность применения металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированных танталом, для фотокаталитической окислительной деградации фармацевтического поллютанта хлорамфеникола (CHL).

Экспериментальная часть

В работе исследованы композиты, полученные азотированием ферросиликоалюминия (ФСА) при отсутствии и с добавкой металлического тантала в количестве 5, 10 и 15 мас. % для введения в керамическую матрицу полупроводниковых соединений тантала (TaON , Ta_3N_5). Фазовый состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония). Содержание железа на поверхности исследуемых материалов определяли с применением приставки Quantax 70 к растровому электронному микроскопу Hitachi TM-3000 для микрорентгеноспектрального анализа. Морфология поверхности материалов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). Методом рН-метрии изучена интегральная кислотность поверхности композитов. Индикаторным методом Гаммета и Танабе изучено распределение адсорбционных центров поверхности по кислотно-основным свойствам [6].

Концентрацию поверхностных активных центров данной силы (q) рассчитывали по формуле

$$q = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_1} \right| \times \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{D_0}, \quad (3)$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора; m_1 – масса навески композита; D_0 , D_1 , D_2 – оптическая плотность исходного раствора индикатора, индикатора после сорбции, раствора индикатора в холостом опыте, знак «+» соответствует однонаправленному, а знак «–» – разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ.

Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину от совокупности всех центров ($\sum q_{pKa}$):

$$H_0 = \frac{\sum pK_{a_{ind}} \times q_{pKa}}{q_{pKa}}, \quad (4)$$

где q_{pKa} – количество центров данной кислотной силы.

Проведена оценка адсорбционной активности композитов к хлорамфениколу.

Адсорбционные свойства композитов изучали по методике: 200 мг композита заливали 10 мл раствора СНЛ ($c = 25$ мг/л, $\text{pH} = 3$) и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Степень адсорбции (R , %) оценивали по убыли поллютанта из раствора:

$$R, \% = \frac{C_{\text{нач}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{нач}}} \times 100, \quad (5)$$

где $C_{\text{нач}}$ и $C_{\text{ост}}$ – начальная и остаточная концентрации СНЛ в растворе.

Методика фотокаталитического эксперимента: навеску композита массой 200 мг помещали в кварцевый стакан емкостью 100 мл и заливали 10 мл раствора СНЛ ($c = 25$ мг/л, $\text{pH} = 3$), при необходимости добавляли

0,1 мл 0,1 М H_2O_2 . Стакан закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Степень окислительной деградации (R , %) оценивали по формуле (5).

Контроль содержания CHL в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при 278 нм на приборе Evolution 600 (США). В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу высокого давления типа ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Для видимого излучения использовали светодиодную лампу DIORA 30 с диапазоном 410–750 нм и наиболее интенсивными линиями при 450 и 600 нм.

Результаты

Фазовый состав композитов представлен основными фазами – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, с преобладанием фазы нитрида кремния и фазой металлического $\alpha\text{-Fe}$ (таблица). В композите № 1 (без добавки Ta) также присутствуют фазы SiC и промежуточных продуктов азотирования – Fe_xSi_y . В композитах № 2–4, полученных азотированием ФСА с добавками металлического тантала, обнаружены фазы оксинитрида и пентаоксида тантала. Согласно исследованиям [7], TaON проявляет высокую фотокаталитическую активность в условиях видимого света.

Фазовый состав и содержание железа (мас. %) в композиционных материалах

Композит	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
% Ta доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, SiC , Fe_xSi_y	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fe, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON , Ta_2O_5	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON , Ta_2O_5	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Fe}$, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TaON , Ta_2O_5
w, % (Fe)	2–10	1,7–18	1,3–32	3,8–7,3
H_0	5,40	5,61	6,12	5,47

Микрофотографии поверхностей композитов, полученных методом РЭМ, представлены на рис. 1. Видно, что исследуемые материалы полидисперсны. Гранулы образцов представляют собой агломераты частиц с большим разбросом по размерам зерна.

Следует отметить, что введение в исходную шихту 5% Ta (см. рис 1, 2) практически не влияет на изменение структуры образца по сравнению с образцом без добавки Ta (см. рис 1, 1). Все частицы распределены относительно равномерно по поверхности материала: присутствуют кристаллы почти сферической формы, но в малом количестве, в основной массе бесформенные частицы, что, как правило, свидетельствует о большом количестве непрореагировавших компонентов шихты, в частности Fe_xSi_y . Это обусловлено тем, что скорость распространения волны и температура горения достаточно велики, и после прохождения стадии доазотирования не хватает времени пребывания реагентов в зоне реакции для полного превращения компонентов в нитриды. Добавка тантала приводит к уменьшению температуры горения от 2 150 до 1 920°C (0% Ta – 2 150, 5% Ta – 2 100, 10% Ta –

2 000, 15% Та – 1 920). Увеличение степени разбавления исходной шихты Та до 10–15% (см. рис. 1, 3, 4) приводит к образованию крупных капель расплава железа разного размера, окруженных кристаллами нитрида кремния. При таком разбавлении снижаются температура горения и, соответственно, скорость распространения послойного горения, что приводит к более длительному нахождению реагентов в зоне реакции.

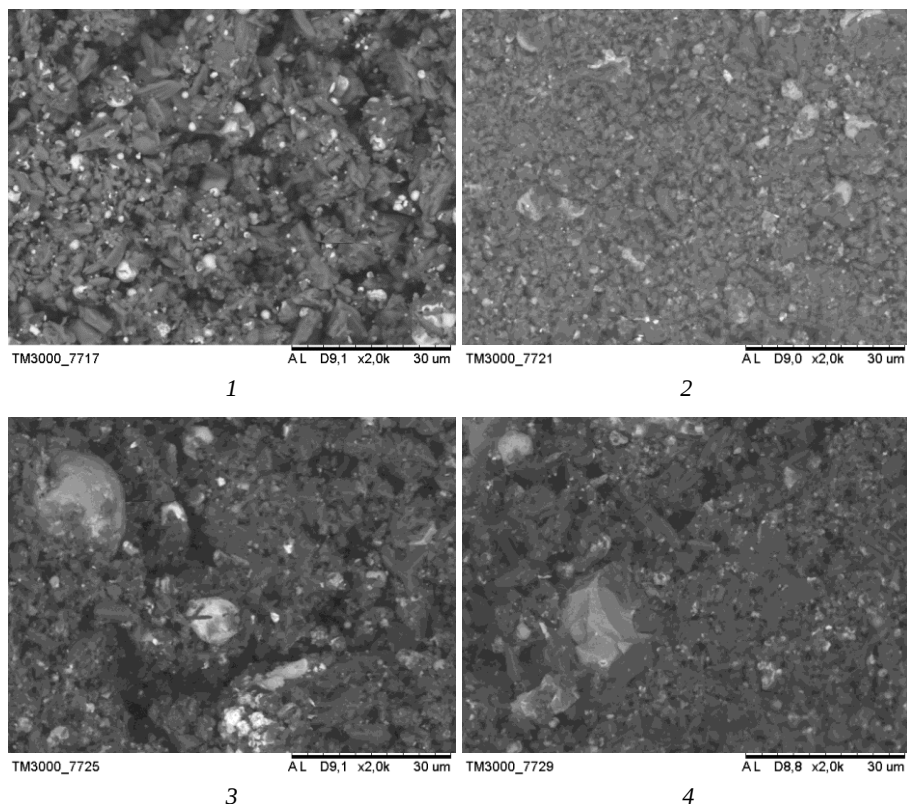


Рис. 1. Микрофотографии композитов, синтезированных с различными добавками Та в исходную шихту ФСА: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15 мас. %

Каталитическая активность композитов зависит от кислотно-основных свойств поверхности, которые определяют реакционную способность и избирательность адсорбции. Для установления принадлежности поверхностных центров к гидратированному (бренstedовскому) или апротонному (льюисовому) типу была проведена оценка интегральной кислотности поверхности методом рН-метрии. На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения рН водных суспензий композитов. Плавное изменение рН в слабоосновную область указывает на присутствие уже гидроксильированных бренstedовских центров. Большая кислотность водной суспензии композита № 3, вероятно, связана с большим содержанием железа.

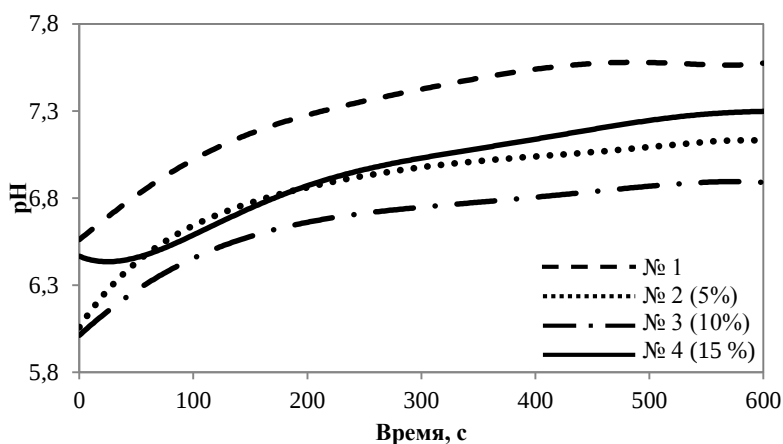


Рис. 2. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов

Для установления количества центров определенной кислотно-основной силы строили кривые распределения концентрации поверхностных активных центров с определенным значением pK_a в диапазоне $-0,29 \dots 12,80$, используя большой рабочий набор красителей-индикаторов Гаммета. Видно, что на поверхности композита № 1 преобладают основные центры Льюиса $\equiv N:$ и слабокислые центры Бренстеда $\equiv N:H-OH^{\delta-}$ (рис. 3).

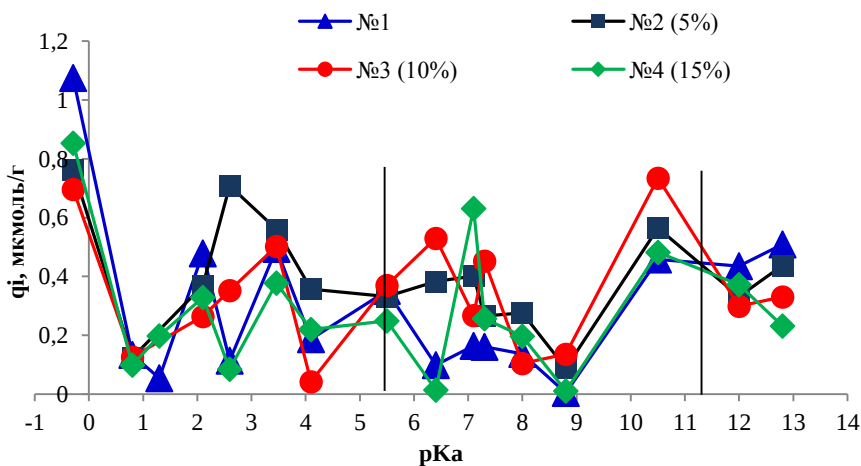


Рис. 3. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов

Образец № 1 обладает меньшим суммарным количеством активных центров по сравнению с Та-содержащими образцами. На поверхности образца № 2 (5% Та) преобладают сильнокислотные центры Бренстеда ($SiO-H^{\delta+}$, $AlOH-H^{\delta+}$); образец № 3 (10% Та) содержит большое количество слабокислотных центров Бренстеда ($pK_a = 6,4$), образованных фазой $\alpha-Fe$ ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), а также основных центров Бренстеда ($pK_a = 10,5$). Вероятно, рост количества

активных центров, соответствующих данным pK_a , связан с увеличением содержания фазы α -Fe на поверхности композитов. Образец № 4 (15% Ta) по характеру распределения активных центров более близок к немодифицированному танталом образцу № 1, но обладает значительно большим числом центров Бренстеда, соответствующих $pK_a = 7,1$.

Рассчитанные по уравнению (4) функции кислотности Гаммета исследуемых композитов (см. таблицу) свидетельствуют о слабокислотной природе поверхности фотокатализаторов и повышенной селективности к слабоосновным молекулам, а также подтверждают предположение о близости кислотно-основных свойств поверхностей образцов № 1 и № 4. С увеличением содержания Ta в композитных материалах в диапазоне 0 ... 10% происходит незначительное увеличение основности композита.

Результаты исследования свидетельствуют, что адсорбция CHL исследуемыми композитами сопоставима и составляет 49–52% (рис. 4). Это коррелирует с количеством РЦА с pK_a 5,5 и pK_a 11,3 на поверхности композитов.

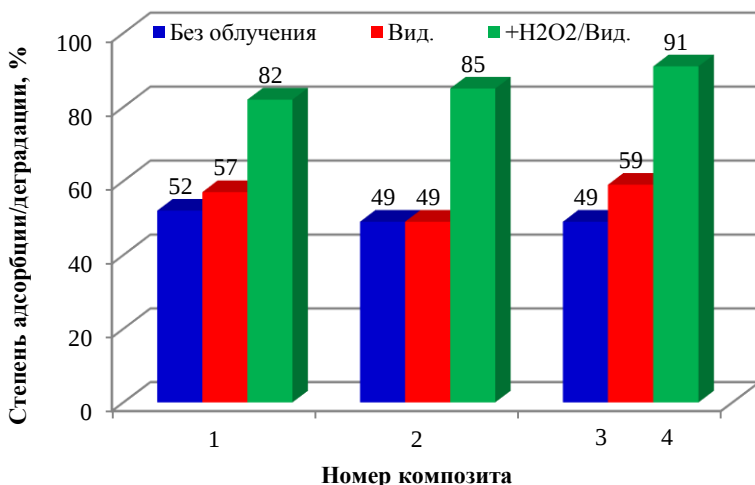
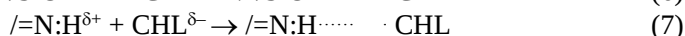
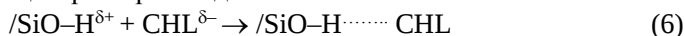


Рис. 4. Степень адсорбции и окислительной дегградации хлорамфеникола при облучении видимым светом в присутствии композитов

Слабокислотные свойства CHL обусловлены наличием в его составе вторичной аминогруппы ($=NH$, $pK_a = 5,5$) и фенольных групп ($-OH$, $pK_a = 11,3$), поэтому механизм процесса адсорбции можно представить с участием кислотных и основных центров Бренстеда:



Проведена оценка фотокаталитической активности композитов в процессе окислительной деструкции CHL при облучении видимым светом (см. рис. 4). Видно, что при облучении раствора без H_2O_2 степень удаления CHL мало отличается от степени адсорбции. Добавка H_2O_2 приводит к значительному увеличению степени окислительной деструкции CHL в присутствии всех

композитов. Наибольшая деградация СНЛ наблюдается в присутствии композитов № 3 и 4, что может быть связано как с их морфологическими особенностями (см. рис. 1), так и с наличием полупроводниковой фазы TaON в керамической матрице. При частичном растворении металлического железа с поверхности образцов в присутствии H_2O_2 создаются условия для протекания процесса фото-Фентон, генерирующего гидроксил-радикалы.

Таким образом, повышение эффективности процессов предварительной фотокаталитической окислительной деструкции фармацевтических поллютантов при облучении УФ и видимым светом позволяет получать более биоразлагаемые вещества, которые можно полностью разрушить последующей микробиологической обработкой.

Выводы

Синтезированы железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного полупроводниковым соединением TaON, методом автоволнового горения в азоте ФСА с добавкой металлического тантала.

Установлен фазовый и элементный состав, исследованы морфологические особенности и кислотно-основные свойства поверхности композитов.

Методом рН-метрии проведена интегральная оценка кислотно-основных свойств поверхности железосодержащих металлокерамических композитов. Показано наличие гидроксильированных поверхностных брэнстедовских центров. Кислотность суспензии композитов (5,4–6,12) обусловлена главным образом влиянием поверхностного железа.

Проведены идентификация и количественная оценка поверхностных центров различной кислотности. Установлен широкий набор кислотно-основных центров: основных центров Льюиса ($pK_a -0,29$), кислотных центров ($pK_a 1,3-6,5$) и основных центров Бренстеда ($pK_a 7-13$), что указывает на адсорбционную активность композитов к различным поллютантам.

Показана корреляция адсорбционной активности композитов к хлорамфениколу с природой и количеством активных центров на поверхности материала. Предложены механизмы процессов адсорбции.

Установлено, что железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, модифицированного TaON, с добавкой H_2O_2 являются перспективными фотокатализаторами для окислительной деструкции хлорамфеникола (85–91%) в условиях облучения видимым светом. Высокая активность обусловлена адсорбционными свойствами композитов и совмещением гетерогенного фотокатализа и гомогенной системы фото-Фентона.

Список источников

1. Ribeiro A.R., Nunes O.C., Pereira Manuel F.R. et. al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU // Environmental International. 2015. Vol. 75. P. 33–51.

2. Bacardit J., Stotzner J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007. Vol. 46. P. 7615–7619.
3. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* / ed. by S. Parsons. London : IWA Publishing, 2004. P. 111–135.
4. Sherstoboeva M.V., Bavykina A.V., Bolgaru K.A., Maksimov Y.M., Sastre F., Skvortsova L.N. Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution // *J. ChemistrySelect*. 2020. Vol. 5. P. 1912–1918.
5. Скворцова Л.Н., Болгару К.А., Шерстобоева М.В., Дычко К.А. Деградация диклофенака в водных растворах в условиях совмещенного гомогенного и гетерогенного фотокатализа // *ЖФХ*. 2020. № 94. С. 1–7.
6. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
7. Orlov V., Sedneva T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017. Vol. 8. P. 668–673.

References

1. Ribeiro, A.R.; Nunes, O.C.; Pereira Manuel, F.R.; [et. al.] An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environmental International*. 2015, 75, pp. 33–51.
2. Bacardit, J.; Stotzner, J.; Chamarro, E. Effect of salinity on the photo-Fenton process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007, 46, 7615–7619.
3. Wadley, S.; Waite, T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment // *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* / ed. by S. Parsons. London : IWA Publishing, 2004, pp. 111–135.
4. Sherstoboeva, M.V.; Bavykina, A.V.; Bolgaru, K.A.; Maksimov, Y.M.; Sastre, F.; Skvortsova L.N. Metal-Ceramic Composites for Photocatalytic Oxidation of Diclofenac in Aqueous Solution. *J. ChemistrySelect*. 2020, 5, pp. 1912–1918.
5. Skvortsova L.N.; Bolgaru, K.A.; Sherstoboeva, M.V.; Dychko K.A. Degradation of diclofenac in aqueous solutions under conditions of combined homogeneous and heterogeneous photocatalysis. *Russ. J. Phys. Chem*. 2020, 94, pp. 1-7.
6. Nechiporenko, A.P. Donor–acceptor properties of the surface of solid-phase systems. Indicator method. *SPb.: Lan Publishing House*, 2017, P. 284.
7. Orlov, V.; Sedneva, T. Synthesis and photocatalytic property mesoporous tantalum oxynitride. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2017, 8, pp. 668–673.

Сведения об авторах:

Скворцова Лидия Николаевна – доцент, канд. хим. наук, доцент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Казанцева Ксения Игоревна – студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Болгару Константин Александрович, ст. науч. сотр., канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ТНЦ СО РАН, Томск, Россия. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Skvortsova Lidia N. – Assistant Professor of the Chair of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: lnskvorcova@inbox.ru

Kazantseva Ksenia I. –Student of the Chair of Analytical Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Bolgaru Konstantin A. – Senior Researcher of Tomsk Scientific Center of SB RAS, Tomsk, Russia. E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.***

Статья поступила в редакцию 17.04.2022; принята к публикации 06.05.2022

The article was submitted 17.04.2022; accepted for publication 06.05.2022