

## СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕЗОПОРИСТЫМ 2-ЭТИЛИМИДАЗОЛАТОМ НИКЕЛЯ

© 2022 г. Д. В. Филиппов<sup>а</sup>, \*, В. А. Фуфаева<sup>а</sup>, М. В. Шепелев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет  
Шереметевский пр-т, 7, Иваново, 153000 Россия

\*e-mail: filippov@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021 г.

После доработки 28.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Представлены результаты исследования процессов сорбции ионов меди(II), кадмия(II) и хрома(III) в присутствии мезопористого 2-этилимидазолат никеля при 298 К. Определены важнейшие сорбционные характеристики, в частности значения предельной адсорбции для данного материала по каждому металлу. Предельная адсорбция 2-этилимидазолат никеля по меди(II), кадмию(II) и хрому(III) достигает 5.98, 5.05 и 7.65 моль/кг соответственно. Показано, что на адсорбционные характеристики 2-этилимидазолат никеля по отношению к тяжелым металлам оказывают влияние как величина кристаллографических радиусов и заряда элементов, так и распределение их в фазе раствора. Установлено, что процесс адсорбции тяжелых металлов является термодинамически самопроизвольным. Образец 2-этилимидазолат никеля изучен с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии (НПВО) и порошковой рентгеновской дифракции.

**Ключевые слова:** сорбция, металлоорганические каркасные структуры, степень извлечения, предельная адсорбция

**DOI:** 10.31857/S0044457X22030084

### ВВЕДЕНИЕ

Распространение ионов тяжелых металлов в окружающей среде является результатом глобальной индустриализации [1–5]. Тяжелые металлы не поддаются биологическому разложению и имеют тенденцию накапливаться в живых организмах, проявляя по отношению к ним цитотоксическое действие, в частности, они связываются с аминокислотами белков через  $-\text{NH}_2$ - и  $-\text{SH}$ -группы, инактивируя ряд ферментов и другие биологически активные вещества. В настоящее время применяются различные по происхождению и механизму действия сорбенты, но они имеют относительно низкую сорбционную емкость и селективность [6–12]. Поэтому эффективное удаление тяжелых металлов из водных сред остается актуальной задачей. В качестве эффективных сорбентов большой интерес вызывают имидазолатные каркасные структуры (ИКС), являющиеся подклассом металлоорганических каркасных структур, не только в связи с их высокой удельной поверхностью и воспроизводимостью функциональных свойств, но и с возможностью получения в “мягких” условиях. На данный момент получены каркасы, использование которых без дополнительных модификаций возможно в ряде адсорбцион-

ных процессов, эти материалы демонстрируют большой потенциал для извлечения ионов тяжелых металлов. В настоящее время получены ИКС, достаточно эффективно извлекающие ионы  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Cr}(\text{III}, \text{VI})$ ,  $\text{As}(\text{VI})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  [13–18]. Однако используемые имидазолатные каркасные структуры имеют относительно небольшую сорбционную емкость по многим тяжелым металлам, а адсорбционное равновесие в системе сорбент–раствор при извлечении ионов тяжелых металлов из водных растворов устанавливается через 3–7 ч, что является достаточно продолжительным в производственных масштабах процессом [19–22].

Цель настоящей работы – изучение сорбционных характеристик и закономерностей адсорбции тяжелых металлов в присутствии имидазолатных каркасных структур с улучшенными сорбционными характеристиками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали (без дополнительной очистки) хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , х. ч.), 2-этилимидазол (Sigma Aldrich, >98.0%), додецилдиметиламин-N-оксид (х. ч.), аммиак водный 20%-ный ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , ч. д. а.), сульфат меди(II) ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , х. ч.), хлорид кадмия(II)

( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , ч. д. а.), сульфат хрома(III) ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ч. д. а.).

Синтез 2-этилимидазолат никеля проводили прямым смешением. Этот метод можно считать высокоэффективным как с точки зрения выхода, так и с позиции продолжительности и энергозатрат. Основной особенностью данного метода является контакт растворов соответствующих предшественников в присутствии структурирующих агентов при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Так, хлорид никеля(II) растворяли в 30 мл дистиллированной воды, 2-этилимидазол – в 30 мл изопропилового спирта совместно со 100 мкл 20%-ного водного раствора аммиака. Раствор додецилдиметиламин-N-оксида (ДДАО) получали отдельно по следующей схеме: 150 мкл ДДАО растворяли в 40 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании (200 об/мин), затем к водному раствору ДДАО совместно приливали приготовленные растворы хлорида никеля и 2-этилимидазола. Мольное соотношение лиганд : металл = 4. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ) и постоянном перемешивании (400 об/мин) в течение 30 мин. Затем образцы отделяли от раствора центрифугированием, трехкратно промывали изопропиловым спиртом и дистиллированной водой. Полученный 2-этилимидазолат никеля сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

Данные о морфологии имидазолатных каркасных структур получены методом сканирующей электронной микроскопии с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Инфракрасные спектры регистрировали с помощью ИК-фурье-спектрометра Shimadzu IRAffinity-1S методом нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне  $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$ .

Фазовый состав изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD Advance Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, 40 кВ, 50 мА). Диапазон сканирования  $2\theta\ 5^\circ\text{--}35^\circ$ , размер шага  $0.008^\circ$  ( $2\theta$ ).

Расчет удельной поверхности и радиуса пор 2-этилимидазолат никеля путем обработки изотерм, полученных методом низкотемпературной адсорбции азота, а также изучение и описание кинетики сорбции ионов меди(II) в присутствии 2-этилимидазолат никеля представлены в работе [23].

Диффузионный массоперенос ионов меди изучали в рамках теории Вебера–Морриса, описываемой уравнением (1):

$$q_\tau = k_{\text{id}}\sqrt{\tau} + c, \quad (1)$$

где  $q_\tau$  – сорбционная емкость в текущий момент времени, мг/г;  $k_{\text{id}}$  – константа скорости внутрипористой диффузии;  $c$  – параметр, связанный с толщиной пограничного слоя, мг/г.

Эксперименты по сорбции ионов тяжелых металлов проводили в статических условиях из водных растворов при термостатировании ( $298\text{ K}$ ).

Процесс сорбции тяжелых металлов и получения изотерм сорбции описан на примере извлечения ионов меди(II). Навески образцов 2-этилимидазолат никеля массой 0.1 г помещали в 10 мл водного раствора сульфата меди. Начальную концентрацию  $\text{Cu(II)}$  варьировали в интервале  $7 \times 10^{-4}\text{--}0.07$  моль/л. Время контакта соответствовало времени достижения адсорбционного равновесия, определенного в кинетическом эксперименте [23]. Начальную и конечную концентрацию металлов в растворе фиксировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра 210 VGP. Для получения сорбционных характеристик процесса изотермы адсорбции ионов меди(II) обрабатывали в линейных координатах моделей Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3) и Дубинина–Радушкевича (4):

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_m} C + \frac{1}{A_m K_L}, \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (3)$$

$$\ln q_\tau = \ln q_m + \frac{RT}{B} \ln \frac{C_s}{C_\tau}, \quad (4)$$

где  $C$  и  $C_\tau$  – равновесная и текущая концентрации ионов меди(II) соответственно, моль/л;  $q_\tau$  и  $q_e$  – сорбционные емкости в текущий момент времени и в момент достижения адсорбционного равновесия соответственно, мг/г;  $A$  и  $A_m$  – равновесная и предельная адсорбция, моль/кг;  $R$  – газовая постоянная, Дж/(моль К),  $T$  – абсолютная температура, К,  $B = \beta E$  – константа уравнения Дубинина–Радушкевича, где  $E$  – характеристическая энергия адсорбента, кДж/моль;  $1/n$  – характеристическая константа, определяющая благоприятное течение адсорбции;  $K_L$  – концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность адсорбции, л/моль;  $K_F$  – константа Фрейндлиха, (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$ .

Значения констант Генри ( $H_i$ , л/кг) рассчитывали по формуле:

$$H_i = A_m b, \quad (5)$$

где  $A_m$  – предельная адсорбция, моль/кг;  $b$  – адсорбционный коэффициент, численно равный константе Ленгмюра (уравнение 2).

Для расчета величин изменения энергии Гиббса ( $\Delta G_a^0$ , кДж/моль) использовали уравнение:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln(b), \quad (6)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль К);  $T$  – абсолютная температура, К;  $b$  – адсорбционный коэффициент, численно равный константе Ленгмюра (уравнение (2)).

Значения максимальной степени заполнения поверхности ( $\theta$ ) определяли по формуле:

$$\theta = \frac{A}{A_m}, \quad (7)$$

где  $A$  и  $A_m$  – равновесная и предельная адсорбция, моль/кг.

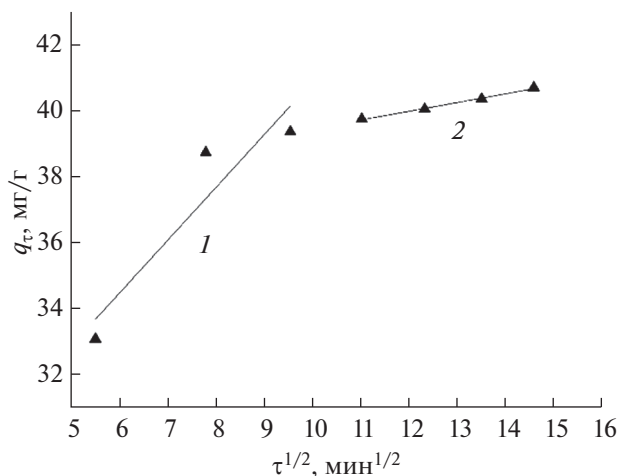


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов меди(II), представленная в координатах диффузионной модели Вебера–Морриса.

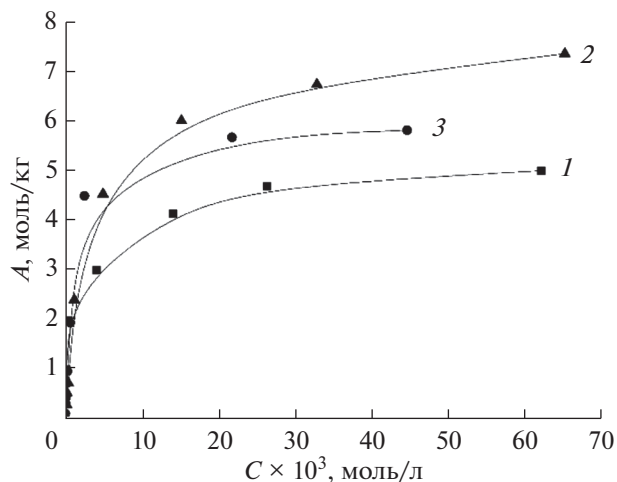


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов кадмия(II) (1), хрома(III) (2) и меди(II) (3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что в ходе адсорбции на пористых телах появляется стадия переноса вещества внутри пор, для которой характерен диффузионный механизм. При этом стадия диффузионного массопереноса может определять время достижения адсорбционного равновесия, всего процесса в целом. Диффузию ионов меди(II) из объемной фазы раствора в объемную фазу сорбента изучали в рамках теории Вебера–Морриса (рис. 1, табл. 1).

Из вида зависимости следует, что в процессе сорбции можно выделить две последовательные стадии массопереноса ионов меди для всех образцов. Первый линейный участок графика характеризует диффузию Cu(II) из объема раствора через внешний диффузионный слой к поверхности 2-этилмидазолат никеля (внешнедиффузионный массоперенос). Здесь лимитирующей стадией является диффузия через границу у поверхности. В точке излома происходит снижение влияния внешнедиффузионного и увеличение внутридиффузионного фактора. Второй линейный участок относится к диффузии ионов Cu(II) внутрь сорбента (внутридиффузионный массоперенос). Здесь сорбционный процесс лимитируется переносом ионов меди(II) в фазе сорбента.

Сорбционное равновесие в системе 2-этилмидазолат никеля–раствор CuSO<sub>4</sub>, определенное в кинетическом эксперименте [23], наступает через 120 мин, что соответствует второму участку зависимости. Таким образом, достижение сорбционного равновесия лимитируется переносом металла в фазе сорбента.

Сорбцию ионов меди(II), кадмия(II) и хрома(III) 2-этилмидазолатом никеля осуществляли в статических условиях в ограниченном объеме раствора при 298 К. Изотермы сорбции получены в интервале концентраций  $7 \times 10^{-4}$ –0.07 моль/л (рис. 2).

Экспериментальные значения предельной адсорбции для образца 2-этилмидазолат никеля, полученного в водно-спиртовом растворе в присутствии додецилдиметиламин-N-оксида, по отношению к ионам меди, кадмия и хрома составляют 5.85, 4.8 и 7.34 моль/кг соответственно.

Обработку изотерм адсорбции проводили в линейных координатах изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Параметры процессов адсорбции рассчитаны и обобщены в табл. 2. Результаты расчетов величин коэффициентов распределения, констант Генри, изменения энергии Гиббса и максимальной степени заполнения представлены в табл. 3.

Показано, что предельная адсорбция для 2-этилмидазолат никеля по кадмию, полученная из линейных координат изотермы Ленгмюра, составляет 5.02 моль/кг, что значительно меньше, чем при извлечении ионов меди(II) (5.98 моль/кг). Известно, что при равном заряде адсорбирующихся ионов адсорбционная способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса, так как возрастает их поляризуемость и, как следствие, энергия дисперсионного взаимодействия, т.е. адсорбционная способность. Кристаллографический радиус кадмия равен 0.152 нм, меди – 0.128 нм [24]. Однако в данном случае весомый вклад вносит фактор растворимости соли металла и, следовательно, его доступность в растворе. Максимально возможная концентрация ионов

Таблица 1. Параметры внутренней диффузии по модели Вебера–Морриса.  $R^2$  – коэффициент корреляции

Участок	$k_{id}$ , мг/(г мин <sup>1/2</sup> )	$c$ , мг/г	$R^2$
2-этилмидазолат никеля			
1	1.618	24.76	0.97
2	0.276	36.75	0.99

**Таблица 2.** Константы процесса адсорбции ионов кадмия(II) и хрома(III) в присутствии образца. М – металл,  $R^2$  – коэффициент корреляции

М	А, моль/кг	Ленгмюр			Фрейндлих			Дубинин–Радушкевич		
		$A_m$ , моль/кг	$K_L$ , л/моль	$R^2$	$n$	$K_F$ , (мг/г)/(л/мг) $^{1/n}$	$R^2$	$A_m$ , моль/кг	$E$ , кДж/моль	$R^2$
Cu	5.85	5.98	847.45	0.99	2.5	1.565	0.88	3.45	9.56	0.97
Cd	4.8	5.02	777.53	0.99	1.34	0.985	0.88	2.1	8.39	0.99
Cr	7.34	7.65	897.12	0.99	1.91	1.371	0.89	4.06	9.91	0.97

**Таблица 3.** Результаты расчетов величин коэффициентов распределения, констант Генри, изменения энергии Гиббса и максимальной степени заполнения

М	$K_D$ , л/г	$H_i$ , л/кг	$\Delta G_a^0$ , кДж/моль	$\theta$
Cu(II)	1.517	5067.75	–16.71	0.98
Cd(II)	1.175	3903.2	–16.48	0.96
Cr(III)	2.7	6862.96	–16.83	0.98

кадмия в водном растворе при температуре 25°C составляет 5.86 моль/л, что в 4 раза больше максимально возможной концентрации ионов меди в растворе (1.4 моль/л). При увеличении растворимости адсорбата показательно снижаются его константы распределения ( $K_D$ , табл. 3) между адсорбентом и объемной фазой, понижается избирательность адсорбции, что отражается на величинах предельной адсорбции  $A_m$ .

Значения кристаллографических радиусов хрома и меди близки (0.128 нм) [24]. Однако на адсорбционную способность при извлечении хрома(III) в присутствии 2-этилимидазола никеля влияют несколько факторов. Известно, что адсорбционная способность иона возрастает с уве-

личением его заряда, что объясняется значительной энергией кулоновского взаимодействия иона большого радиуса с поверхностью. Наряду с указанным фактором вносит вклад доступность хрома в растворе. Максимально возможная концентрация ионов хрома(III) в растворе составляет 1.28 моль/л, т.е. в данном случае снижение растворимости и, как следствие, рост адсорбционной способности ионов хрома за счет увеличения распределения в гетерофазной системе приводит к увеличению предельной адсорбции 2-этилимидазола никеля по данному металлу до 7.34 моль/л.

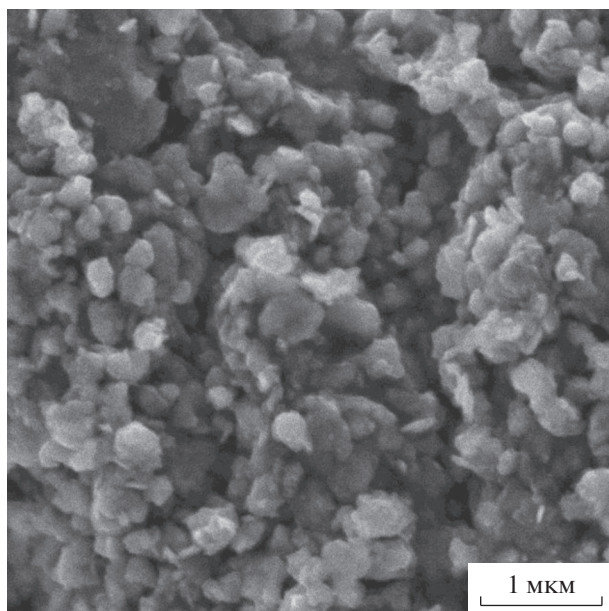
По данным, полученным из линейных координат изотермы Дубинина–Радушкевича, видно, что ионообменная природа адсорбции сохраняется преимущественно для всех тяжелых металлов ( $E = 8–16$  кДж/моль) [18]. Из полученных значений изменения энергии Гиббса следует, что процесс адсорбции ионов тяжелых металлов является термодинамически самопроизвольным. Максимальная степень заполнения поверхности по меди, кадмию и хрому составляет 0.98, 0.96 и 0.98 соответственно.

Морфология 2-этилимидазола никеля показана на рис. 3. Образец представляет собой микрорегетерогенный материал со средним размером частиц 0.4 мкм. Материал является мезопористым, наиболее вероятный радиус пор составляет 7.5 нм, а значение удельной поверхности достигает 703.5 м<sup>2</sup>/г [23].

Структурная формула полученного 2-этилимидазола никеля построена на основе подобных структур, приведенных в Кембриджской кристаллографической базе данных и представлена на рис. 4.

На рис. 5 приведена рентгеновская дифрактограмма образца 2-этилимидазола никеля. Видно, что на графике присутствуют рефлексы, характерные для кристаллической структуры, что согласуется с известными литературными данными для этого класса соединений [25].

В ИК-спектре 2-этилимидазола никеля по сравнению со спектром 2-этилимидазола присутствуют уширенные пики, свидетельствующие о комплексообразовании никеля с имидазолом. Так, пики при 1400–1300 см<sup>–1</sup> отвечают связи никеля с атомом азота гетероцикла, а при 530–525 см<sup>–1</sup> – связи третичного атома азота гетероцикла с никелем (рис. 6).

**Рис. 3.** Микрофотография образца 2-этилимидазола никеля.

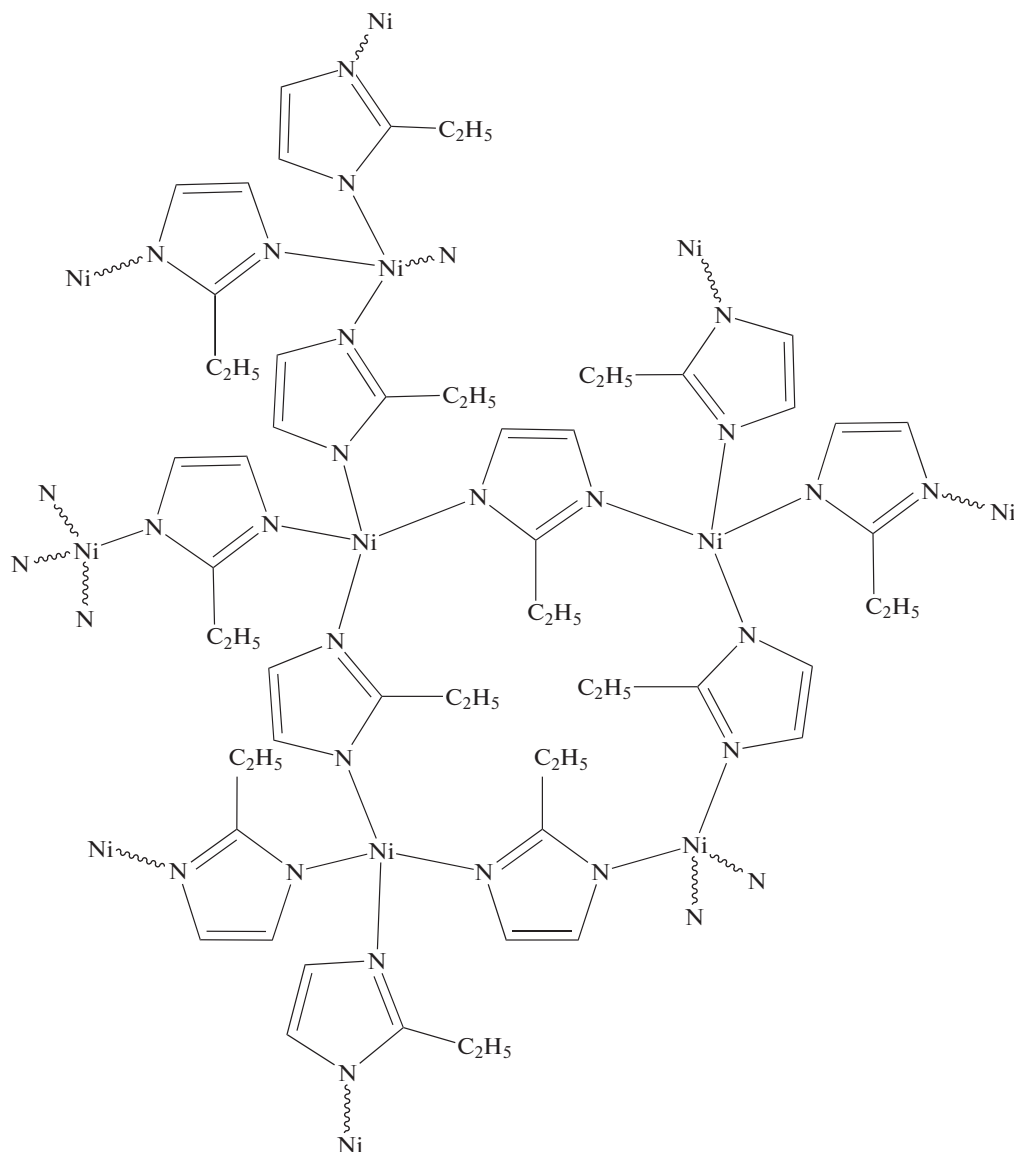


Рис. 4. Структурная формула 2-этилимидазолат никеля.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена эффективность применения мезопористого 2-этилимидазолат никеля, полученного методом прямого смешения, в процессах сорбции ионов тяжелых металлов. На основании координат Вебера–Морриса установлено, что, проходя через стадию снижения влияния внешнедиффузионного фактора, наблюдаемого в начале процесса, и увеличения внутридиффузионного фактора, процесс адсорбции в дальнейшем лимитируется переносом ионов меди(II) в фазу сорбента. Извлечение ионов меди, кадмия и хрома в присутствии образца 2-этилимидазолат никеля лимитируется как предельной растворимостью, так и значениями кристаллографических радиусов элементов. Значения характеристической энергии адсорбции указывают на ионооб-

менную природу процесса сорбции тяжелых металлов. В целом процессы извлечения меди(II), кадмия(II) и хрома(III) являются термодинамически самопроизвольными, а максимальная степень заполнения в ходе адсорбции достигает 0.98.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

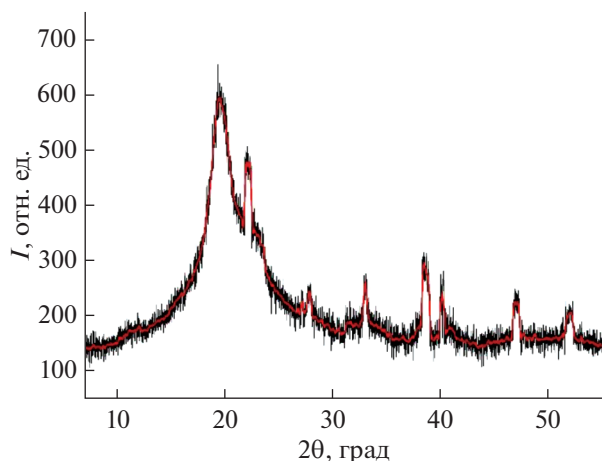


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма 2-этилимидазолата никеля.

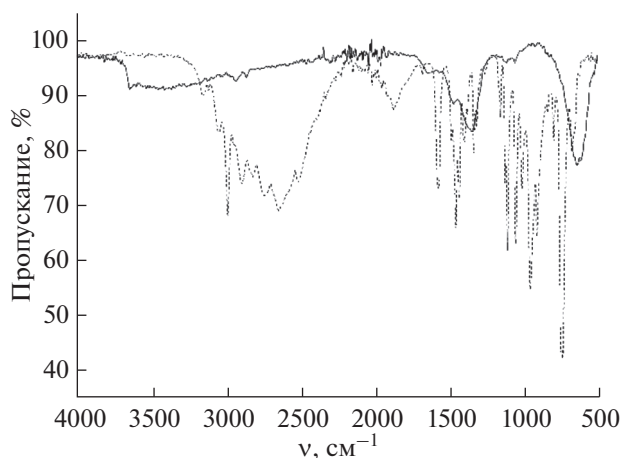


Рис. 6. ИК-спектры 2-этилимидазолата никеля (сплошная линия) и 2-этилимидазола (пунктирная линия).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1579. <https://doi.org/10.1134/s0036023619120052>
- Алиева А.Ф., Гусейнов Ф.Э., Эфендиева Н.Т. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 8. С. 71. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5898>
- Bezhin N.A., Dovhyi I.I., Lyapunov A.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 117. <https://doi.org/10.1134/s0036023619090031>
- Пугачева И.Н., Карманов А.В., Зуева С.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 2. С. 105. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6098>
- Fufaeva V.A., Nikiforova T.E. // Int. J. Adv. Med. Biomed. Sci. 2020. V. 2. P. 3.
- Rasheed T., Ahmad A., Bilal M. et al. // Chemosphere. 2020. V. 259. P. 127369. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127369>
- Abdi J., Abedini H. // Chem. Eng. J. 2020. V. 400. P. 125862. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125862>
- Shen B., Wang B., Zhu L. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1636. <https://doi.org/10.3390/nano10091636>
- Begum J., Hussain Z., Noor T. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015083. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6b66>
- Manousi N., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. et al. // Molecules. 2019. V. 24. P. 4605. <https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
- Zhou L., Li N., Owens G. et al. // Chem. Eng. J. 2019. V. 362. P. 628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068>
- Wang C., Yang R., Wang H. // Materials. 2020. V. 13. № 1. P. 214. <https://doi.org/10.3390/ma13010214>
- Liu B., Khan A., Kim K. et al. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2019. P. 2441. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1694820>
- Shahrak N., Ghahramaninezhad M., Eydifarash M. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2017. V. 24. № 10. P. 9624. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8577-5>
- Xiao T., Liu D. // Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 283. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.002>
- Younis S.A., Bhardwaj N., Bhardwaj S.K. et al. // Coord. Chem. Rev. 2020. V. 6. P. 213620. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213620>
- Safaei M., Foroughi M.M., Ebrahimpoor N. et al. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2019. V. 118. P. 401. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007>
- Gao Q., Xu J., Bu X.H. // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 378. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.015>
- Siddiqui S.I., Ravi R. // A New Generation Mater. Graphene: Appl. Water Tech. 2019. P. 221. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_9)
- Pillai P.S., Dharaskar S., Sasikumar S. et al. // Appl. Water Sci. 2019. V. 9. № 7. P. 150. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1030-9>
- Li K., Miwornunyuie N., Chen L. et al. // Sustainability. 2021. V. 13. № 2. P. 984. <https://doi.org/10.3390/su13020984>
- Liu C., Wang P., Liu X. et al. // Chem. Asian J. 2018. P. 261. <https://doi.org/10.1002/asia.201801431>
- Фуфаева В.А., Филиппов Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 5. С. 24. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216405.6354>
- Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко Ф.Л. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 6. С. 363.
- Zhang Y., Jia Y., Li M. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 9597. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28015-7>