

阴离子表面活性剂 SDBS 胶束溶液的介电弛豫行为

李欣蔚¹ 赵孔双^{1,*} 杨丽琨¹ 肖进新²

(¹北京师范大学化学学院, 北京 100875; ²北京氟乐邦表面活性剂技术研究所, 北京 100080)

摘要: 用射频介电谱方法研究了 0.1–80 mmol·L⁻¹ 浓度的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)水溶液体系的介质弛豫行为. 测量发现频率接近 10⁷ Hz 时, 在临界胶束浓度(CMC)附近出现显著的介电弛豫现象. 采用 Cole-Cole 函数拟合 SDBS 体系介电数据, 其拟合参数具有明显变化规律: 介电增量($\Delta\epsilon$)随 SDBS 摩尔浓度(c_s)的增加而增大, 表现为两种线性关系, 并在 $c_s=36$ mmol·L⁻¹ 附近出现拐点; 特征弛豫时间(τ_0)却在 $c_s=45$ mmol·L⁻¹ 出现极小值. 利用胶束电模型分析了介电弛豫机制, 认为束缚 Na⁺对离子数量和胶束体积变化是引起介电增量和特征弛豫时间变化的两个重要原因.

关键词: 胶束; SDBS; 介电谱; 介电弛豫; 对离子

中图分类号: O648

Dielectric Relaxation Behavior of Anionic Surfactant SDBS Micellar Solutions

LI Xin-Wei¹ ZHAO Kong-Shuang^{1,*} YANG Li-Kun¹ XIAO Jin-Xin²

(¹College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, P. R. China;

²Beijing FLUOBON Surfactant Institute, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: The dielectric relaxation behavior of the sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) surfactant was investigated in a concentration range from 0.1 to 80 mmol·L⁻¹ by dielectric relaxation spectroscopy (DRS) method. Near the critical micelle concentration (CMC) of SDBS, significant relaxation phenomena of SDBS solutions around the frequency 10⁷ Hz were observed. The dielectric data of the overall concentration were fitted by using the Cole-Cole equation, which revealed information about the relationship between dielectric parameters and concentration. Although the relaxation increment ($\Delta\epsilon$) increased with the concentration of SDBS (c_s), this change exhibited two kinds of linear relationship, which intersected at an inflexion near 36 mmol·L⁻¹. On the other hand, the curve of relaxation time (τ_0) and concentration reached the lowest point at 45 mmol·L⁻¹. Based on the spherical micelle model, the dielectric phenomena are due to the amount of bound Na⁺ counter-ions and the change in micellar volume.

Key Words: Micelle; SDBS; Dielectric spectroscopy; Dielectric relaxation; Counter-ion

表面活性剂在其临界胶束浓度(CMC)以上会形成胶束, 且随浓度增大, 胶束的聚集形态及表面的电性质等都发生改变, 因此作为一类膜模拟体系进行基础研究具有重要意义. 表面活性剂的实验研究方法主要有表面张力、核磁共振(NMR)、电子自旋共振

(ESR)、静态/动态光散射(SLS/DLS)、小角 X 射线散射(SAXS)和小角中子散射(SANS)等, 这些方法侧重于表面、溶液的性质和聚集体的微观结构等^[1-4]. 介电谱方法具有探测体系内部动力学性质的优势并在近年开始逐渐用于表面活性剂体系的研究中^[5-8],

Received: February 12, 2009; Revised: April 10, 2009; Published on Web: May 12, 2009.

*Corresponding author. Email: zhaoks@bnu.edu.cn; Tel: +86-10-58808283.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20673014).

国家自然科学基金(20673014)资助项目

因此曾主要用于阳离子表面活性剂胶束体系的研究^[7,9-11],而对阴离子表面活性剂胶束的研究主要是十二烷基硫酸钠(SDS)体系^[12,13].

本文研究了十二烷基苯磺酸钠($C_{18}H_{29}SO_3Na$, SDBS)胶束水溶液的介电弛豫行为. SDBS分子结构和SDS的相比较,由于在碳氢链和头基之间插入了一个苯环,因此其临界胶束浓度(CMC)($2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[14]比 SDS 的 CMC($8.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)降低很多;此外,该体系将随 SDBS 的浓度变化而产生不同的内部微观结构,因此研究其弛豫行为将提供胶束表面形态以及对离子界面迁移等方面的丰富信息.

1 实验部分

1.1 试剂

表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠,东京化成工业株式会社产品,化学纯;配制 SDBS 溶液的水为二次去离子水(电导率低于 $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}$).

1.2 介电测量

介电测量采用精密阻抗测量仪(HP 4292A LP Impedance Analyzer, Agilent, Japan),频率范围为 40–110 MHz. 使用同心圆 Pt 电极玻璃测量池,直接测得不同频率下样品的电容(C)和电导(G)值,在室温条件经过标准溶液校正得到测量池的池常数 C_1 和浮游电容 C_2 ,分别为 0.474 和 0.264 pF. 根据 $C = \varepsilon C_1 + C_2$ 和 $G = \kappa S/d = \kappa C/\varepsilon \varepsilon_0$ (式中 ε_0 , S 和 d 分别为真空介电常数、电极面积和电极板间距离),将 C 和 G 转化为相对介电常数 ε 和体系的电导率 κ .

2 结果与讨论

2.1 SDBS 水溶液的介电谱

任意物质体系的复介电常数 ε^* 可以表示为^[15]

$$\varepsilon^* = \varepsilon - j\varepsilon'' = \varepsilon - j\kappa/\omega\varepsilon_0 \quad (1)$$

其中, ε 、 ε'' 分别为 ε^* 的实部和虚部,即相对介电常数和介电损耗, $\omega (=2\pi f)$ 为角频率, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$, $j = (-1)^{1/2}$. 对不同浓度 SDBS 水溶液体系进行复介电常数测量,得到如图 1 所示的三维介电弛豫谱图,图 1(a, b) 为介电常数谱和介电损耗谱随浓度变化. 当 SDBS 浓度超过一定值(约 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 在二维介电谱中可清楚看到)时,体系在约 10^7 Hz 附近出现显著的弛豫现象,而且弛豫增量 $\Delta\varepsilon (= \varepsilon_l - \varepsilon_h)$ (ε_l , ε_h 分别为 ε 在低、高频的极限值)随 SDBS 浓度(c_s)增加而增加;低于 10^5 Hz 的介电常数随频率趋向低频而急剧增加,而该区域的极化机制不同于高于 10^5 Hz 的,故本研究不予讨论. 从图 1(b) 的介电损耗峰也可以看出弛豫的频率位置,以及峰高随 c_s 增加而增大. 由于介电损耗 ε'' 和电导率 κ 之间成正比关系 $\varepsilon'' = \kappa/\omega\varepsilon_0$, 因此可以认为电导率 κ 随 c_s 的增大而增加,由 SDBS 自身解离出的离子数增加所致.

SDBS 的 CMC 在 20°C 时为 $2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14], 一般情况下形成半径(R)约为 2.5 nm 的球状胶束,并且随浓度增大胶束可能会发生形变,如转变为圆柱形. 但是,迄今并没有关于 SDBS 胶束在此频率范围出现弛豫的报道^[14]. 因而,本研究关注的频率范围内的介电弛豫是溶液中形成的预胶束(低于 CMC)和胶束(高于 CMC)所引起的.

2.2 特征介电参数的确定及其解释

2.2.1 介电参数的拟合

为了讨论弛豫机制,利用含一个弛豫项且带有去极化项的 Cole-Cole 方程拟合介电数据以获得反映弛豫特征的介电参数^[16]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + (j\omega\tau)^\beta} + A\omega^{-m} \quad (2)$$

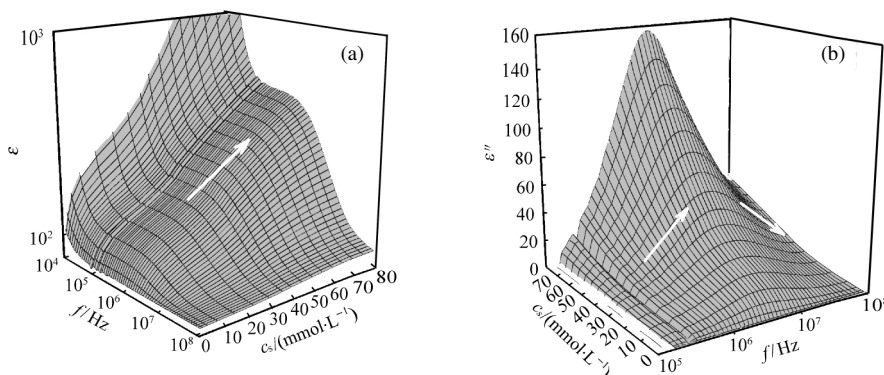


图 1 不同 SDBS 浓度(c_s)的水溶液体系的三维介电弛豫谱

Fig.1 Three-dimensional dielectric relaxation spectra of overall SDBS concentrations (c_s)

SDBS concentration dependency of permittivity ε (a) and dielectric loss ε'' (b)

表 1 不同 SDBS 浓度的水溶液体系的介电参数列表

Table 1 Fitted dielectric parameters of SDBS aqueous solution system with different SDBS concentrations

$c_s/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	ε_l	ε_h	β	f_0/kHz	$10^8\tau_0/\text{s}$	$\Delta\varepsilon$	$\kappa_l/(\text{S}\cdot\text{m})$	$\kappa_h/(\text{S}\cdot\text{m})$
4	98.53	79.29	0.88	3105	5.13	19.24	0.01333	0.01665
8	112.23	79.46	0.87	3947	4.03	32.77	0.01630	0.02349
15	128.23	79.70	0.85	4807	3.31	48.53	0.01931	0.03228
23	143.55	80.65	0.86	5489	3.26	62.90	0.02242	0.04161
30	163.06	80.67	0.84	5954	2.67	82.39	0.02618	0.05346
36	184.07	81.67	0.84	6294	2.53	102.40	0.03037	0.06621
40	206.74	82.73	0.85	6412	2.48	124.01	0.03540	0.07962
45	230.54	84.86	0.88	6459	2.47	145.68	0.04125	0.09357
50	263.07	82.53	0.84	6207	2.57	180.54	0.04778	0.11009
55	293.64	83.50	0.85	6029	2.64	210.14	0.05510	0.12555
60	325.18	84.75	0.86	5804	2.74	240.43	0.06350	0.14110
65	355.65	87.79	0.88	5610	2.84	267.86	0.07300	0.15655
70	391.96	88.12	0.88	5336	2.98	303.84	0.08380	0.17395
75	424.10	90.56	0.90	5103	3.12	333.54	0.09560	0.19027
80	457.18	93.15	0.91	4897	3.25	364.03	0.10938	0.20849

ε_l and ε_h are low- and high-frequency limits of relative permittivity, respectively; κ_l and κ_h are low- and high-frequency limits of conductivity, respectively; f_0 is characteristic relaxation frequency and $\tau_0 (=2\pi f_0^{-1})$ is relaxation time; β ($0<\beta<1$) is the dispersion parameter of relaxation time; $\Delta\varepsilon (= \varepsilon_l - \varepsilon_h)$ is dielectric increment.

式中, $\tau=(2\pi f)^{-1}$ 为特征弛豫时间, β 为弛豫时间分布系数, A 和 m 都是从实验中得到的可调参数. 对于不同 SDBS 浓度的水溶液体系的介电数据在全频率范围的拟合结果列于表 1 中. 图 2 给出的是几种 SDBS 浓度体系的拟合实例(浓度分别为 1、2、4、15、30、45、60 和 80 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). 很明显, 在低于 CMC ($2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时就已经显现出了弛豫现象.

2.2.2 弛豫时间分布参数 β 及胶束尺度的估计

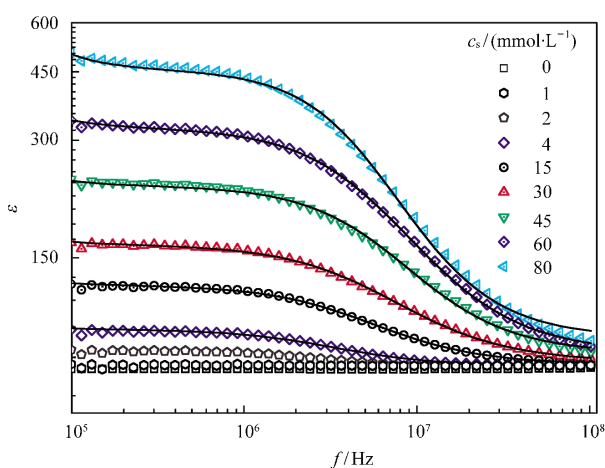


图 2 利用 Cole-Cole 方程对不同 SDBS 浓度体系介电常数谱的拟合结果

Fig.2 Dielectric constant spectra of different SDBS concentrations fitted with Cole-Cole equation

Symbols and solid lines represent the experimental data and the best fitting curves evaluated from Eq.(2), respectively.

表 1 中的特征弛豫时间分布参数 $\beta \approx 0.87$, 这可以解释为试剂 SDBS 存在同分异构体——磺酸基和碳氢链之间的邻、间和对位的相对位置, 以致因结构不同所形成的胶束大小可能有所不同, 从而引起弛豫时间分布参数偏小现象. 但这个值接近于 1, 因此可以认为该弛豫为单一机制占支配作用的近 Debye 型弛豫, 这一结果说明产生弛豫的胶束在尺度和形态上的均一性.

2.2.3 介电增量 $\Delta\varepsilon$ 变化原因

介电增量 $\Delta\varepsilon$ 反映体系内胶束和溶液界面产生极化的程度, 因此与胶束的数量以及界面的电性质密切相关. 表 1 给出了 $\Delta\varepsilon$ 、 κ_l 、 κ_h 随表面活性剂浓度 c_s 的变化规律, 它们都随 c_s 的增大而逐渐增大; 其中 $\Delta\varepsilon$ 的增大可考虑为以下原因, 随 c_s 的增大, SDBS 水溶液中胶束的数量增多, 导致解离的对离子 Na^+ 数量增多, 这样, 在表面束缚层形成切向迁移的对离子而产生弛豫也增强. 详细解释见 2.2.4 节; 而 κ_l 和 κ_h 的增加是因为随 SDBS 增加而增多的对离子 Na^+ 部分分布于双电层外成为自由对离子, 这导致整个体系的电导率呈现增大趋势.

2.2.4 弛豫时间 τ_0 变化的微观原因

表 1 显示特征弛豫频率 f_0 或弛豫时间 τ_0 随 c_s 的变化趋势与 $\Delta\varepsilon$ 的明显不同, $\Delta\varepsilon$ 与 τ_0 两者的区别表示在图 3 中: $\Delta\varepsilon$ 随 c_s 不是单调地线性增大, 在 c_s 约 $36 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近出现了拐点, 在此之前的曲线斜

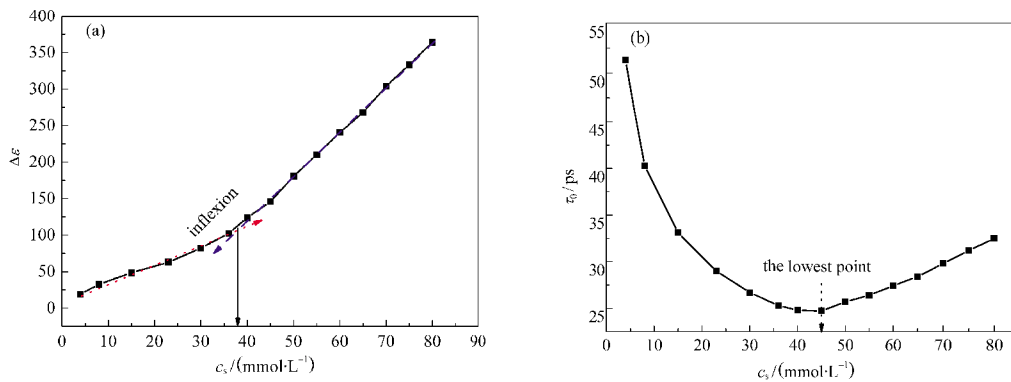


图3 介电增量 $\Delta\epsilon$ (a)和弛豫时间 τ_0 (b)随 SDBS 浓度 c_s 的变化曲线

Fig.3 SDBS concentration c_s dependency of dielectric increment $\Delta\epsilon$ (a) and relaxation time τ_0 (b)

The solid lines are the liner fitting results of the experimental data.

率小于之后的曲线斜率; 而 τ_0 则在 $45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 附近出现最低值. 本实验在 CMC 以上的弛豫是 SDBS 球状胶束引起的, 因此, 弛豫时间可认为是胶束表面束缚离子层中对离子在外电场下沿表面作切向迁移运动和扩散运动的特征时间, 大致对应着离子迁移一段以胶束粒子半径为特征距离所需要的时间^[17,18], 因此在 $c_s=45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 前后, τ_0 的变化反映了胶束尺度的微小改变. 此外, 从图 4 给出的电导率参数 κ_l 和 κ_h 对 c_s 依存曲线可以明显看出, 与 $\Delta\epsilon$ 相同, κ_l 和 κ_h 也都在 $c_s=36 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 处出现了拐点. 由此可以推断, SDBS 浓度在 36 和 $45 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时胶束表面的电性质和离子状况以及胶束的形状均发生了改变.

2.3 弛豫机制的分析

2.3.1 介电模型的选择

根据 Nakamura 等人^[14]的报道, SDBS 在本实验的浓度范围内胶束形状都是球形的, 对于球形粒子体系, 大多数研究都采用 Grosse 模型^[19]来讨论极化

的微观机制, 该模型适用于胶束浓度即体积分数不太大、胶束半径 a 远大于 Debye 屏蔽长度 χ (近似于双电层的厚度) 的情况. 我们利用式(3)估算双电层厚度^[19]:

$$\chi = \sqrt{\frac{Ne^2z^2}{\epsilon_0\epsilon_w kT}} \quad (3)$$

其中 e, z 分别为元电荷和对离子价态, N 为平均对离子数, ϵ_w 为水的介电常数. 按照式(3)计算 20°C 下 $15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 SDBS 水溶液中胶束的厚约 $\chi=0.233 \text{ m}$, 而 SDBS 胶束的半径约 2.5 nm , Debye 屏蔽长度和胶束半径积的倒数 $(\chi a)^{-1} \approx 17$, 因此 Grosse 模型不适用于本实验的体系. 我们借鉴 Barchini 等人^[20]在研究十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液时曾使用过的模型, 因为该模型推导出的理论公式计算得到的介电参数与实验值吻合得很好, 且 SDS 和 SDBS 又都具有相同的碳氢链和亲水基团, 虽然 SDBS 分子在碳氢链和亲水基之间插入了一个苯环, 使得两者在亲水性、对离子解离度和胶束聚集数等方面存在差异,

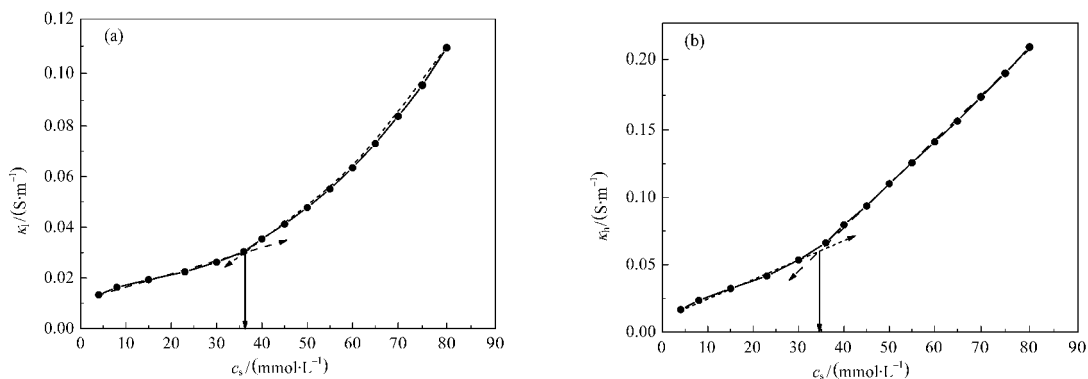


图4 (a) 低频电导率 κ_l 和(b) 高频电导率 κ_h 随 SDBS 浓度的变化曲线

Fig.4 (a) Low frequency conductivity (κ_l) and (b) high frequency conductivity (κ_h) versus concentration of SDBS in whole concentration range

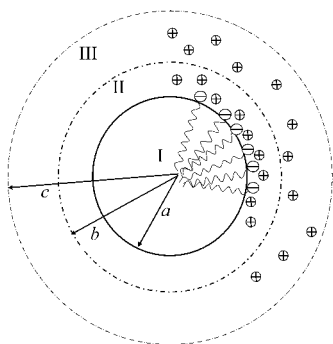


图5 球形胶束单元模型

Fig.5 Schematic model of the spherical micelle

但两个体系在研究的整个浓度区间形成的胶束都是球形的。

2.3.2 SDBS 胶束的电结构模型

图5为球形胶束单元模型.根据图5示意,分成三个区域的球形胶束单元:可看作绝缘相的半径为 a 的胶束核心区(I);介于 a 和 b 的球壳区(II),该区域内包含只能沿着胶束表面移动的束缚对离子,该束缚对离子由两部分组成,即区域内停留在胶束表面($r=a$)的以及在层内符合电荷密度方程的扩散分布的离子;分布在 b 和 c 区域(III)的所有解离对离子,因为该区域对离子浓度数很低,对弛豫的贡献可忽略.因此,我们只考虑区域II中在表面活性剂头基阴离子附近对离子的迁移运动所引起的弛豫。

2.3.3 介电参数的模型解释

Nakamura等人^[14]在1 MHz–20 GHz频率范围内,研究了20–250 mmol·L⁻¹的SDBS水溶液介电弛豫行为.观察到三个弛豫,其特征弛豫时间分别为, $\tau_1=0.18$ ns, $\tau_2=0.80$ ns和 $\tau_3=10-13$ ns.而由分布在球形SDBS胶束周围的对离子运动引起的第三个弛豫,其特征弛豫时间与我们实验观察到的弛豫,在数值上较为接近,因此该弛豫可以认定是由束缚层离子在电场下的切向运动所引起的.根据图5示意的胶束模型和文献[20],束缚层的特征弛豫时间 τ_b 为

$$\tau_b = \frac{b^2}{2D_b} \quad (4)$$

其中, D_b 为对离子扩散系数(SDBS中的对离子为Na⁺,其离子扩散系数为 $1.344 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (25 °C))^[21].考虑到胶束半径 a 以及束缚对离子层厚度 b 的变化,特征弛豫时间 τ_0 和介电增量 $\Delta\epsilon$ 分别表示为^[14]

$$\tau_0 \approx \frac{\tau_b}{3(1+D_{20})} \quad (5)$$

$$\Delta\epsilon \approx \frac{9}{8} \nu_b \epsilon_w D_{20} \frac{1-(2D_{10}/3D_{20})}{1+\frac{3}{8}(1-\nu_b)D_{20}+\frac{1}{2}D_{10}} \quad (6)$$

其中, $\nu_b=(b/c)^3$, D_{10} 和 D_{20} 均为与胶束半径以及和胶束表面电性质相关的参数:

$$D_{10} = \sqrt{1+\frac{4}{9}K^2a^2-1}, D_{20} = \frac{4}{9}K^2a^2, K^2 = \frac{ze\rho(a)}{\epsilon_0\epsilon_w kT} \quad (7)$$

其中, $\rho(a)$ 表示胶束表面电荷密度.从式(6)和(7)得到 τ_0 的最终表达式为

$$\tau_0 = \frac{b^2}{6D_b \left(2 + \frac{4ze a^2 \rho(a)}{9\epsilon_0\epsilon_w kT} \right)} \quad (8)$$

式(6)和(8)表示,在一定温度下,胶束体系的介电增量 $\Delta\epsilon$ 和弛豫时间 τ_0 均受到胶束大小 a 、束缚对离子的数量、束缚对离子层厚度 b 以及表面电荷密度 $\rho(a)$ 的综合影响.对于介电增量,温度一定时,式(6)中 ϵ_w 为常数,上述三种因素对 $\Delta\epsilon$ 都产生线性影响,特别是胶束半径 a 以及表面电荷密度 $\rho(a)$.当SDBS浓度 c_s 增加时胶束变得较为紧密,尽管半径并不会发生很大的变化,但因头基上的电荷数量增多致使 $\rho(a)$ 增大.由式(7)知,尽管 $\rho(a)$ 的增加对 D_{10} 和 D_{20} 都有影响,但受影响较大的应该是 D_{20} ,另外,束缚对离子层厚度 b 相对于自由离子扩散区域(III)增大的快,因此 $\nu_b=(b/c)^3$ 的值增加,综合起来,式(6)的结果是 $\Delta\epsilon$ 增加.此外, c_s 增大也会使胶束单元增多,这也是导致介电增量变大的原因.在 $c_s=36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, $\Delta\epsilon$ 增加加快,也许是因为胶束结构变化所致.另一方面,从式(8)可以看出,弛豫时间 τ_0 除了受到胶束半径 a 、束缚对离子层厚度 b 影响之外,与表面电荷密度 $\rho(a)$ 成反比,因此 c_s 增大会使介电增量下降.同样,在 $c_s=45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之后, τ_0 的缓慢增大可能是因为胶束体积的增大致使离子迁移所需时间变长所致。

3 结论

对SDBS胶束水溶液体系的介电测量发现,在CMC附近出现一个显著的接近于Debye型弛豫的介电谱,该弛豫的大小即介电增量和弛豫时间与SDBS的浓度密切相关.介电拟合结果表明,介电增量和弛豫时间在表面活性剂浓度 c_s 分别为36和45 mmol·L⁻¹附近出现拐点;通过解析介电谱获得的介电参数与单元胶束介电模型的考察分析,推断了该介电弛豫的机制,以及胶束表面电荷密度和束缚对

离子 Na⁺数量对弛豫行为(介电增量和弛豫时间)的影响. 本研究报道了SDBS 胶束溶液介电性质, 同时也提供了利用介电谱方法获取表面活性剂溶液内部形成的组合体结构随浓度变化的信息之新途径.

References

- 1 Zana, R. Surfactant solutions: new methods of investigation. New York: Marcel Dekker, 1986: 57–147
- 2 Binks, B. P. Modern characterization methods of surfactant systems. New York: Marcel Dekker, 1999: 3–65
- 3 Taylor, D. J. F.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2007**, **132**: 69
- 4 Gianni, P.; Bernazzani, L.; Carosi, R.; Mollica, V. *Langmuir*, **2007**, **23**: 8752
- 5 Asami, K. *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, **27**: 1617
- 6 Yang, L. K.; Zhao, K. S.; Xiao, J. X. *Langmuir*, **2006**, **22**: 8655
- 7 Yang, L. K.; Zhao, K. S. *Langmuir*, **2007**, **23**: 8732
- 8 Schrader, W.; Halstenberg, S.; Behrends, R.; Kaatz, U. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 144575
- 9 Baar, C.; Buchner, R.; Kunz, W. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 2914
- 10 Imai, S.; Shikata, T. *Langmuir*, **1999**, **15**: 8388
- 11 Imai, S.; Shiokawa, M.; Shikata, T. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 4495
- 12 Patric, F.; Simon, S. *ChemPhysChem*, **2003**, **4**: 1065
- 13 Buchner, R.; Baar, C.; Fernandez, P.; Schräfde, S.; Kunz, S. *Journal of Molecular Liquids*, **2005**, **118**: 179
- 14 Nakamura, K.; Shikata, T. *Macromolecules*, **2006**, **39**: 1577
- 15 Beek, V. Dielectric behavior of heterogeneous systems. In: Birks, J. B. Ed. *Progress in dielectrics*. London: Heywood, 1967: 69–114
- 16 Asami, K. *Langmuir*, **2005**, **21**: 9032
- 17 Chelidze, T. L.; Gueguen, Y. *Geophys. J. Int.*, **1999**, **137**: 1
- 18 Chelidze, T. L.; Gueguen, Y. *Geophys. J. Int.*, **1999**, **137**: 16
- 19 Grosse, C. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 3905
- 20 Barchini, R.; Pottel, R. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 7899
- 21 Lide, D. R. *CRC handbook of chemistry and physics*. 88th ed. London, New York: CRC Press, 2007: 5–76