

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.723+546.62

НОВЫЙ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ
МИНЕРАЛЬНО-ОРГАНИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ
ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
НИТРИЛТРИ(МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ) КИСЛОТОЙ

© 2020 г. Т. Н. Кропачева^а, *, А. Р. Газизянова^а, Ф. З. Гильмутдинов^б

^аУдмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

^бУдмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
ул. им. Татьяны Барамзиной, 34, Ижевск, 426067 Россия

*e-mail: krop@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 14.01.2020 г.

После доработки 11.03.2020 г.

Принята к публикации 31.03.2020 г.

Предложен способ химического модифицирования поверхности оксигидроксида алюминия (бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) комплексобразующим лигандом – нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ). Методами РФА, РФЭС, ИК-спектроскопии исследован исходный и НТФ-модифицированный бемит, изучены кислотно-основные и комплексобразующие свойства НТФ на поверхности. Установлено, что в связывании с поверхностью бемита принимает участие одна из трех фосфоновых групп НТФ. Определена поверхностная концентрация и ступенчатые константы диссоциации привитой НТФ. Изучение зависимости сорбции Ni(II) от кислотности среды показывает, что модифицирующее покрытие увеличивает сорбционную способность бемита (смещение pH_{50} на одну единицу в область более низких значений). Сорбция ионов Ni(II) из водных растворов с позиции теории образования поверхностных комплексов может быть описана моделями, включающими комплексы состава $\equiv\text{Al}-\text{ONi}^+$ и $\equiv\text{Al}-\text{ONi}(\text{OH})$ в случае бемита и $\equiv\text{Al}-\text{LH}_i \text{Ni}^{i-3}$ ($i = 0, 1, 2, 3$) в случае НТФ-бемита. Закрепление НТФ на поверхности приводит к уменьшению устойчивости комплексов Ni(II) по сравнению с их аналогами в растворах. Предложен механизм связывания ионов Ni(II) НТФ-бемитом. Полученный новый органоминеральный носитель может быть использован для закрепления ионов различных металлов, образующих устойчивые комплексы с фосфоновыми кислотами.

Ключевые слова: химическое модифицирование поверхности, оксигидроксид алюминия, фосфоновые комплексоны, комплексобразование на поверхности

DOI: 10.31857/S0044457X20080073

ВВЕДЕНИЕ

Минеральные носители на основе оксидов, оксигидроксилов и гидроксидов кремния (SiO_2), железа (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), марганца (MnO_2), магния (MgO), цинка (ZnO), титана (TiO_2) и др. служат подложками для закрепления на их поверхности ионов различных металлов, включая тяжелые, благородные, каталитически активные. Это является основой для использования (гидр)оксидных носителей в процессах сорбционной очистки загрязненных вод, концентрирования и разделения ионов металлов, получения нанесенных гетерогенных металлокаталитаторов, синтеза фото-/электрохимически активных материалов и др. Для более эффективного удерживания ионов тяжелых металлов ($\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ и др.) поверх-

ность (гидр)оксидов может быть дополнительно химически модифицирована соединениями, функциональные группы которых проявляют более сильные или специфичные комплексобразующие свойства по сравнению с поверхностными OH-группами исходных носителей [1, 2]. Одним из новых подходов к функционализации поверхности (гидр)оксидов является использование в качестве модификаторов различных фосфоновых кислот, содержащих в качестве якоря фосфовую группу $-\text{PO}(\text{OH})_2$ [3–7]. Для получения комплексобразующих носителей наряду с различными производными алкил/арилфосфоновых кислот, содержащими одну концевую комплексобразующую группу ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$) [8, 9], более перспективными модификаторами могут быть фосфоновые комплексоны, которые помимо якорной $-\text{PO}(\text{OH})_2$ -группы содержат не-

сколько других координационно-активных центров ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, атомы N), при связывании которых с ионами металлов могут образовываться устойчивые хелатные циклы. Большой ассортимент коммерчески доступных фосфорных комплексонов (имино-N-уксусная-N-метиленфосфоновая кислота/N-фосфометилглицин (ФМГ)/глифосат, имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфоновая кислота (ИДУМФ), 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), иминоди(метиленфосфоновая) кислота (ИДФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновая) кислота (ГЭИДФ) нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ), этилендиамин-N,N,N',N'-тетра(метиленфосфоновая) кислота (ЭДФ), диэтилентриамин N,N,N',N'-пента(метиленфосфоновая) кислота (ДТПФ) и др.) значительно упрощает синтез подобных химически модифицированных (гидр)оксидов. В литературе имеются немногочисленные сведения по функционализации поверхности (гидр)оксидов (SiO_2 , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) различными фосфорными комплексами [10–15]. При этом не выяснены до конца вопросы о строении образующегося фосфонового покрытия, механизме связывания ионов металлов с модифицированной поверхностью и особенно о взаимосвязи между процессом комплексообразования ионов металлов со свободным и закрепленным на поверхности фосфорным комплексоном. Среди различных (гидр)оксидов металлов удобными объектами для модификации являются оксиды Al_2O_3 , оксигидроксиды $\text{AlO}(\text{OH})$ и гидроксиды $\text{Al}(\text{OH})_3$ алюминия ввиду их доступности, нетоксичности, большой удельной поверхности, химической устойчивости, высокой концентрации активных поверхностных центров, участвующих в связывании модификаторов [16]. В связи с этим целью настоящей работы было изучение условий модифицирования поверхности одного из оксигидроксидов алюминия ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, бемит) нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ) и комплексное исследование физико-химических свойств полученного носителя (НТФ-бемит), включая протолитические и сорбционные характеристики по отношению к ионам никеля(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения бемита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ использовали метод щелочного гидролиза соли алюминия, описанный в работе [17]. Для этого к водному раствору $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (20.0 г в 50 мл воды) по каплям добавляли раствор NaOH (6.49 г в 30 мл воды) при постоянном перемешивании со скоростью ~ 3 мл/мин. Полученный аморфный осадок выдерживали при температуре 90°C в течение 4 ч, тщательно промывали дистиллированной водой

до отрицательной реакции на ионы NO_3^- с дифениламином (чувствительность реакции 1–5 мкг NO_3^- в пробе), отфильтровывали, сушили на воздухе при 20°C и далее в сушильном шкафу при 220°C в течение 4 ч. Образование бемита происходит в результате дегидратации по схеме: $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3 \rightarrow$ псевдобемит \rightarrow бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$.

В работе использовали коммерческий препарат НТФ (продукт AP 1, серия Cublen®, Zschimmer and Schwarz). Раствор комплексона (0.1 моль/л) готовили путем растворения навески препарата в дистиллированной воде с последующей стандартизацией методом потенциометрического титрования раствором щелочи. Модифицирование поверхности бемита проводили методом иммобилизации путем обработки навески бемита (1.0 г) раствором НТФ (0.1 моль/л, 10 мл) при 60°C в течение 3 ч. Далее сорбент отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили на воздухе (60°C , 2 ч). Для определения содержания привитой НТФ определяли остаточную концентрацию НТФ в фильтрате после предварительного окисления НТФ до фосфата. Для этого полученный фильтрат разбавляли в 10^4 раз, к полученному раствору объемом 50 мл добавляли 1 мл 30%-ной H_2SO_4 , 0.4 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и медленно упаривали на водяной бане до объема ~ 10 мл. Далее раствор переносили в колбу на 50 мл и определяли содержание фосфат-ионов спектрофотометрическим методом по реакции образования фосформолибденовой сини. Измерение оптической плотности окрашенных растворов проводили на спектрофотометре UNICO 1201 при $\lambda = 882$ нм в кювете 5 см. Рассчитанное содержание НТФ на поверхности бемита составляет $0.83 (\pm 0.02)$ ммоль/г.

Для определения содержания гидроксогрупп на поверхности бемита использовали реакцию замещения фторид-ионами: $\equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{F}^- \rightarrow \equiv\text{Al}-\text{F} + \text{OH}^-$. Для этого навеску бемита (0.05 г) помещали в раствор NaF (1 ммоль/л) объемом 50 мл (pH 5, установлен добавлением HNO_3). Полученную суспензию перемешивали в течение 24 ч, затем сорбент отфильтровывали, а остаточную концентрацию фторид-ионов определяли с помощью фторид-селективного электрода ЭЛИТ 221 методом многократных стандартных добавок. Рассчитанная концентрация OH^- -групп на поверхности бемита равна $0.92 (\pm 0.01)$ ммоль/г.

Изучение кислотно-основных свойств бемита/НТФ-бемита проводили методом потенциометрического титрования (иономер И-160 МИ) суспензии (концентрация 1 г/л) стандартным раствором КОН при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ и постоянной ионной силе раствора ($I = 0.1$ моль/л, KCl). Математическую обработку кривых потен-

циометрического титрования проводили с использованием программы Nurequad 2008 [18].

Для изучения зависимости сорбции Ni(II) на бемите/НТФ-бемите от кислотности среды к растворам NiCl₂ (0.1 ммоль/л) с предварительно установленными исходными значениями pH (добавлением HCl/KOH) в присутствии фонового электролита (KCl) с общей ионной силой $I = 0.1$ моль/л добавляли навески сорбента (содержание 1 г/л). Суспензии встряхивали в течение 24 ч при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, затем сорбент удаляли центрифугированием, измеряли pH центрифугата (равновесный раствор) и определяли в нем остаточную концентрацию Ni(II) спектрофотометрическим методом по реакции образования окрашенного комплекса с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя (йод). Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре UNICO 1201 при $\lambda = 470$ нм в кювете 5 см. Относительная погрешность методики определения составляет 10% [19]. Степень сорбции Ni(II) рассчитывали по формуле: $\Gamma(\%) = 100(C_0 - C)/C_0$, где C_0 и C – исходная и равновесная концентрация раствора соответственно. Моделирование сорбционных кривых с позиций теории комплексообразования на поверхности было проведено с использованием программ Nuss и NurSpec [18].

Статическая обменная емкость НТФ-бемита по ионам Ni(II) была определена по изотерме сорбции, полученной для серии растворов с исходной концентрацией Ni(II) в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} моль/л при pH 6.5.

Рентгенодифракционные спектры порошков получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматическом FeK_α-излучении в интервале брэгговских углов 25° – 115° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции в точке 10 с. Для оценки среднего размера кристаллитов использовали формулу Дебая–Шеррера.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) измеряли на электронном спектрометре SPECS с использованием возбуждающего MgK_α-излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ) в режиме постоянной энергии пропускания 15 эВ энергоанализатора Phoibos-150. Измерения проводили при остаточном давлении в камере анализатора 2×10^{-9} Торр с использованием безмасляного насоса при температуре 293 К. Исследуемые порошки без какой-либо предварительной обработки наносили тонким слоем на поверхность чистого индия и устанавливали на молибденовом держателе таким образом, чтобы в зону РФЭС-анализа попадала только поверхность исследуемого порошка (окружность пятна диаметром 5 мм). Калибровку шкалы энергии связи спектрометра проводили по положению линии Au4f_{7/2} ($E_{\text{св}} = 84.0$ эВ). Погрешность в измерении энергии

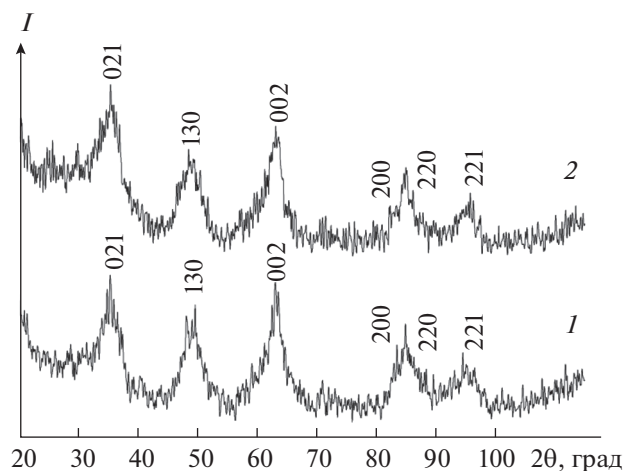


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы бемита (1), НТФ-бемита (2).

связи составляла ± 0.1 эВ. Обработку результатов выполняли с использованием программного обеспечения CasaXPS. Линии спектров при разложении на компоненты аппроксимировали смешанной функцией Гаусса–Лоренца.

ИК-Фурье-спектры полученных образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-2201 в диапазоне частот 400 – 4000 см⁻¹ (шаг 2 см⁻¹) в таблетках KBr. Для этого 2.5 мг образца измельчали в агатовой ступке с 250 мг KBr и прессовали таблетку с помощью ручного гидравлического пресса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Положение и относительная интенсивность линий на дифрактограмме синтезированного оксигидроксида алюминия указывают на то, что его кристаллическая структура соответствует бемиту $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (ICPDS card 3-65). Химическая модификация поверхности бемита НТФ не приводит к изменению кристаллической решетки бемита (рис. 1). Рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера размер кристаллитов бемита и НТФ-бемита одинаковый и составляет 23 ± 3 нм.

В ИК-спектре полученного бемита (рис. 2) присутствуют полосы при 476 и 623 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями связи Al–O. Интенсивные полосы при 3600 – 3000 и 1635 см⁻¹ относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям связей O–H (ОН-группы бемита и сорбированная вода). Характерный для бемита узкий пик при 1070 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям водородных связей OH...OH межплоскостных гидроксогрупп [17]. Посторонний пик при 1384 см⁻¹ связан с хемосорбированными NO₃⁻-ионами, поскольку прекурсором синтеза бемита является Al(NO₃)₃. В

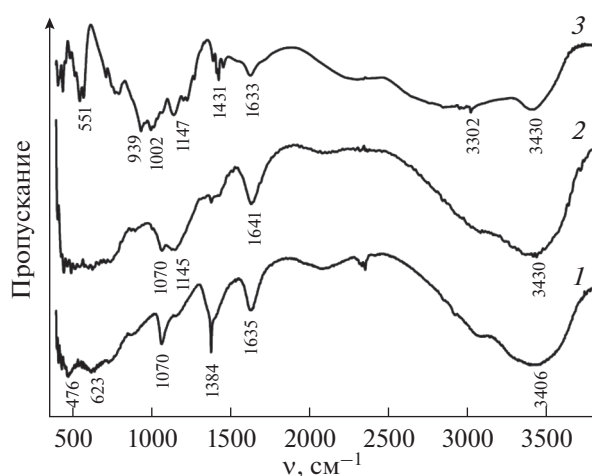


Рис. 2. ИК-спектры бемита (1), НТФ-бемита (2), НТФ (3).

ИК-спектрах чистого препарата НТФ в области колебаний фосфоновой группы ($900\text{--}1400\text{ см}^{-1}$) присутствуют характеристические полосы, относящиеся к валентным колебаниям фосфорильной группы $\text{P}=\text{O}$ (1147 см^{-1}) и валентным асимметричным (1002 см^{-1}) и симметричным (939 см^{-1}) колебаниям связи $\text{P}-\text{O}$ протонированных фосфоновых групп ($-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{HPO}_3^-$). Широкие полосы в области $2100\text{--}2300$ и $2600\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\text{P}-\text{OH}$ [20]. В спектре бемита, модифицированного НТФ, по сравнению с исходным образцом наблюдается усиление поглощения в области колебаний фосфоновых групп с максимумом около 1145 см^{-1} (колебания связей $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{OAl}$ [21]).

РФЭ-спектры образцов НТФ, бемита и НТФ-бемита представлены на рис. 3. Из сопоставления обзорных спектров отчетливо видно, что при закреплении НТФ на поверхности бемита наблюдается появление новых характерных линий, соответствующих углероду ($\text{C}1s$), фосфору ($\text{P}2p$) и азоту ($\text{N}1s$). Связывание НТФ с поверхностью бемита отражается в появлении в спектре $\text{Al}2p$ спектральной компоненты с энергией связи $E_{\text{св}} = 75.1\text{ эВ}$ (связь $\text{Al}-\text{OP}$) в дополнение к компоненте 74.3 эВ , характерной для связи $\text{Al}-\text{O}$ в оксидах [20]. Для чистого препарата НТФ спектр $\text{P}2p$ представлен одной линией с $E_{\text{св}} = 134.1\text{ эВ}$, отвечающей эквивалентному состоянию атомов фосфора во всех трех фосфоновых группах молекулы НТФ. Спектр фосфора для НТФ, закрепленной на поверхности бемита, содержит две компоненты с энергиями связи 134.1 и 133.3 эВ с приблизительно равным вкладом. Два близких по положению пика в спектре $\text{P}2p$ наблюдали ранее для различных сорбированных фосфоновых комплексов (глицин- N,N -ди(метиленфосфоновая) кислота на стали

[22], имино- N,N -диуксусная- N -метиленфосфоновая кислота на Fe_3O_4 [12], НТФ на алюминии [23]). Можно допустить, что появление низкоэнергетической составляющей при закреплении НТФ на поверхности бемита связано с образованием нового состояния атомов фосфора при образовании химической связи $\text{P}-\text{OAl}$. Спектр $\text{N}1s$ для препарата кристаллической НТФ состоит из одной компоненты 402.5 эВ , относящейся к протонированному третичному атому азота бетаиновой структуры комплексона. Для НТФ на поверхности бемита в спектре $\text{N}1s$ присутствуют две близкие по интенсивности компоненты с $E_{\text{св}} = 402.5$ и 400.1 эВ . Появление дополнительной спектральной компоненты с $E_{\text{св}} = 400.1\text{ эВ}$ может быть связано с образованием донорно-акцепторной связи между атомом азота НТФ и атомами алюминия поверхности, являющимися сильными центрами Льюиса. Схожие по положению спектральные компоненты в спектрах $\text{N}1s$ наблюдались ранее для поверхностно-связанных фосфоновых комплексов [12, 22, 23]. Пик $\text{N}1s$ с $E_{\text{св}} = 407.8\text{ эВ}$ в спектре чистого бемита относится к азоту хемосорбированных нитрат-ионов. При разложении спектра углерода $\text{C}1s$ НТФ (свободной и связанной с поверхностью) выделено несколько компонент, главная из которых (285.1 эВ) отвечает метиленовым CH_2 -группам НТФ, а компоненты 286.5 и 288.9 эВ связаны с присутствием $\text{C}-\text{O}$ - и $\text{C}=\text{O}$ -состояний (загрязнение поверхности углеродсодержащими соединениями). Спектр кислорода $\text{O}1s$ для чистого бемита может быть описан двумя составляющими: 531.0 эВ ($\text{Al}-\text{O}$) и 532.8 эВ ($\text{Al}-\text{OH}$) [20]. Два неэквивалентных состояния кислорода фиксируются для чистой НТФ: 531.5 эВ ($\text{P}=\text{O}$) и 533.0 эВ ($\text{P}-\text{OH}$). Основная компонента спектра $\text{O}1s$ для НТФ-бемита $E_{\text{св}} = 532.5\text{ эВ}$, вероятно, связана с образованием на поверхности новой связи $\text{P}-\text{OAl}$; при этом остальные компоненты отвечают связям $\text{P}-\text{OH}$ (533.4 эВ) и $\text{Al}-\text{O}$ (531.2 эВ).

Таким образом, результаты исследований ИК- и РФЭ-спектров воздушно-сухих образцов бемита и НТФ-бемита показывают, что состояние НТФ на поверхности характеризуется наличием как связанных с поверхностью, так и свободных фосфоновых групп. Дальнейшие исследования свойств носителей проводили с образцами, находящимися в контакте с водной фазой, что не исключало изменения характера взаимодействия модификатора с поверхностью. Важнейшей характеристикой комплексообразующих носителей являются протолитические свойства привитых лигандов, для изучения которых используют титриметрические методы. Математическая обработка кривых кислотно-основного титрования носителей с привитыми соединениями является сложной задачей, решение которой должно учи-

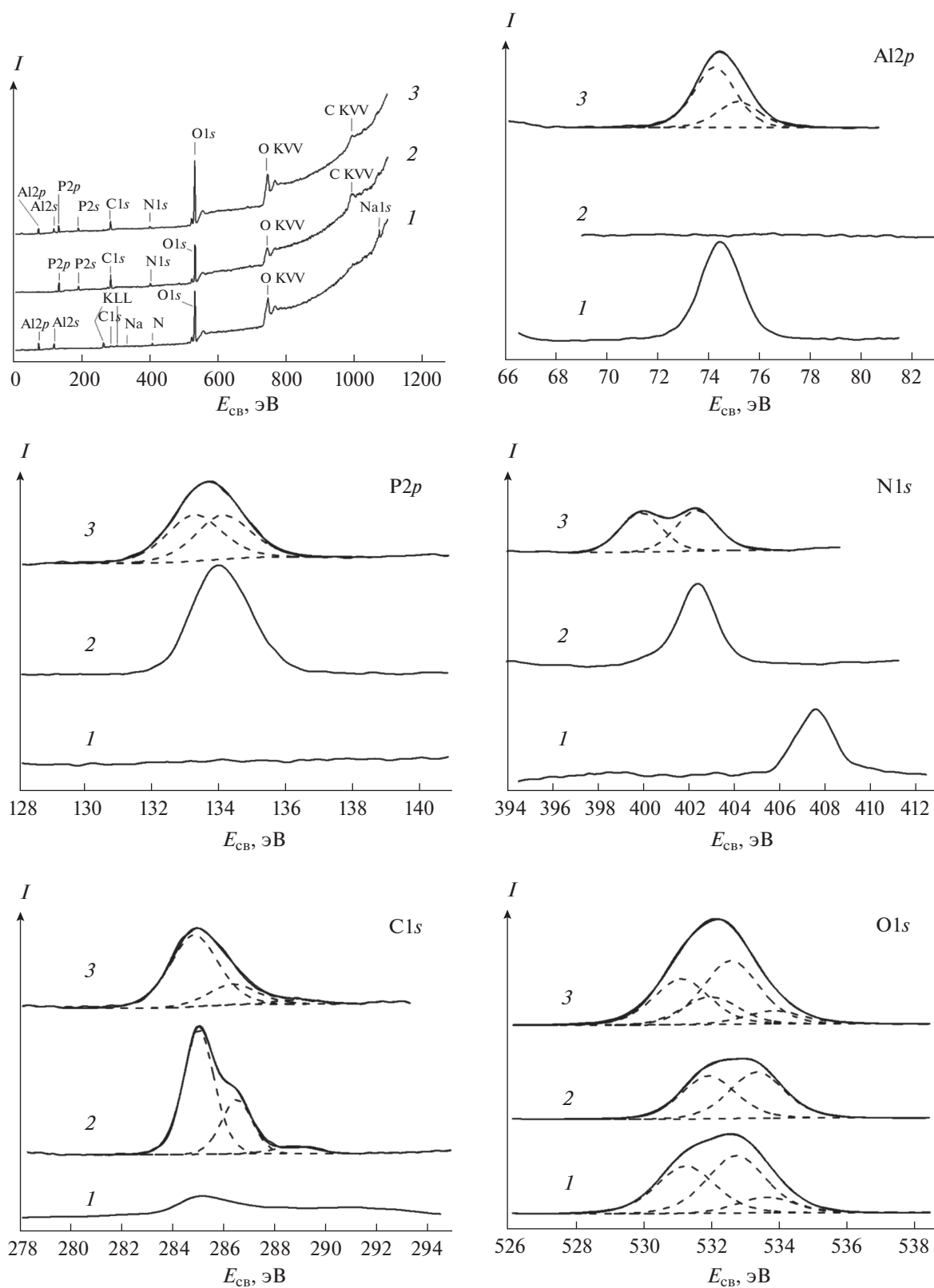


Рис. 3. РФЭ-спектры и их разложение на компоненты бемита (1), НТФ (2), НТФ-бемита (3).

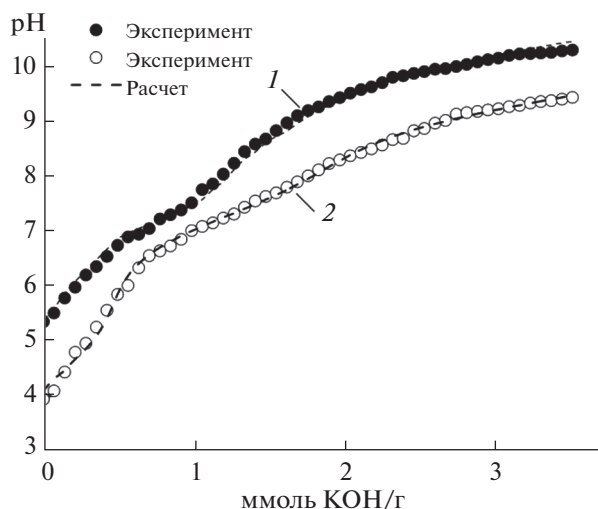
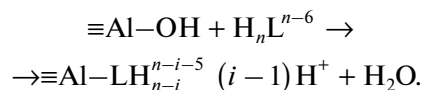


Рис. 4. Кривые кислотно-основного титрования бемита (1), НТФ-бемита (2).

тывать наличие на поверхности электрического заряда, связанного с диссоциацией привитых групп, а также возможный вклад остаточных поверхностных групп, взаимодействие между привитыми группами, энергетическую неоднородность поверхности и др. [3, 11]. В настоящей работе моделирование кривых кислотно-основного титрования бемита и НТФ-бемита в условиях постоянной ионной силы раствора ($I = 0.1$ моль/л) выполнено с использованием простейшей неэлектростатической модели поверхности, т.е. без учета электростатического фактора, связанного с наличием на поверхности заряда. Подобная “псевдогомогенная” модель используется в литературе для описания протолитических свойств различных носителей наряду с более сложными моделями, учитывающими наличие двойного электрического слоя. При моделировании кривой потенциометрического титрования суспензии бемита стандартным раствором щелочи (рис. 4) учитывали амфотерные свойства поверхностных ОН-групп [16]: $\equiv\text{AlOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{AlOH}_2^+$; $\equiv\text{AlOH} \leftrightarrow \equiv\text{AlO}^- + \text{H}^+$. Рассчитанные константы равновесий (табл. 1), а также точка нулевого заряда поверхности ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}} 8.5 \pm 0.2$) находятся в пределах значений, приводимых для бемита в литературе [16].

Химическое модифицирование бемита НТФ, подобно модификации других (гидр)оксидов металлов фосфоновыми кислотами [4–6], происходит за счет реакции лигандного замещения поверхностных ОН-групп. Поскольку установленное содержание привитой НТФ на поверхности бемита близко к концентрации поверхностных ОН-групп исходного бемита (см. выше), можно предположить, что закрепление молекулы НТФ, являющейся в водных растворах шестиосновной

кислотой (H_6L), происходит с образованием только моноядерных (включающих один атом алюминия поверхности) комплексов по схеме:



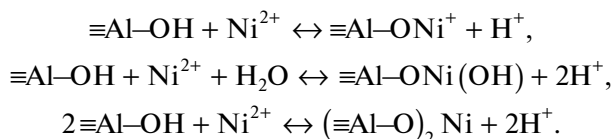
Ранее авторами работ, исследовавших адсорбцию НТФ на гетите [10, 24] и бемите [13], было сделано аналогичное предположение. Результаты математической обработки кривых титрования НТФ-бемита (рис. 4) показывают, что при закреплении НТФ на поверхности происходит понижение основности кислоты; привитая к поверхности НТФ ведет себя как четырехосновная

кислота $\equiv\text{Al}-\text{LH}_4^-$, что можно логично объяснить участием одной из фосфоновых групп НТФ во взаимодействии с поверхностью. Сопоставление констант диссоциации привитых к поверхности групп НТФ с соответствующими константами для свободной НТФ в растворе (табл. 1) показывает, что связывание с поверхностью уменьшает основность атома азота, как это наблюдалось ранее для привитых к кремнезему аминогрупп [3, 11]. Причиной понижения основности атома азота может быть его координационное взаимодействие с поверхностными атомами алюминия, установленное по данным РФЭС. Кислотность фосфоновых групп НТФ при закреплении на поверхности немного уменьшается по сравнению с аналогом в растворе аналогично поведению закрепленных на кремнеземе аминоди(метилфосфоновых) групп [11, 15].

Таким образом, на основании полученных нами данных и литературных сведений по возможным механизмам взаимодействия фосфоновой группы с оксидными носителями [4–6] можно сделать предположение о строении привитого слоя НТФ на бемите. Спектральные данные (ИК-, РФЭС), относящиеся к воздушно-сухим образцам, указывают на наличие свободных и связанных с поверхностью фосфоновых групп. Установленная стехиометрия между содержанием ОН-групп в исходном бемите и привитой НТФ (1.1 : 1.0), а также протолитические характеристики привитой НТФ, характеризующие гидратированный образец, где НТФ является четырехосновной кислотой, указывают на то, что в связывании с поверхностью принимает участие одна фосфоновая группа молекулы НТФ, образующая связь с одним атомом алюминия. Аналогичное предположение было сделано ранее при изучении сорбции НТФ на бемите [13] и гетите [10]. При этом свободные фосфоновые группы НТФ, а также атом азота являются функционально-активными центрами, которые могут участвовать в координации ионов различных металлов.

В качестве модельного катиона для изучения комплексообразующих свойств НТФ-бемита был выбран двухзарядный катион Ni(II), комплексы которого с НТФ исследованы в водных растворах [25–27] и в кристаллическом состоянии [27, 28]. Одним из важнейших параметров, влияющих на сорбцию ионов металлов комплексообразующими сорбентами, является кислотность среды. Сорбция ионов Ni(II) бемитом с увеличением pH раствора увеличивается (рис. 5), как это наблюдается для различных ионов металлов на (гидр)оксидах алюминия [16]. Величина pH, при которой в данных условиях сорбируется 50% ионов Ni(II), составляет pH₅₀ 7.0, а полное связывание Ni(II) бемитом происходит в условиях щелочной реакции среды. В целом сорбционная способность Ni(II) на (гидр)оксидах алюминия значительно ниже, чем для двухзарядных ионов других тяжелых металлов, которая изменяется в их ряду следующим образом (для аморфного Al(OH)₃): Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Ni(II), Co(II) [29]; Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > Ni(II) > Co(II) > Cd(II) [30].

Полученные экспериментальные данные по связыванию Ni(II) бемитом были рассмотрены с позиции теории комплексообразования на поверхности (Surface Complexation Modelling, SCM [31]) в применении к взаимодействию ионов металлов с поверхностью оксидов. В частности, при сорбции ионов двухзарядных металлов на (гидр)оксидах алюминия возможны следующие поверхностные реакции [16]:



В ходе расчетов была использована определенная нами концентрация поверхностных OH-групп бемита ($C_{\equiv\text{Al}-\text{OH}} = 0.92$ ммоль/г), а также рассчитанные константы их протонирования/диссоциации (табл. 1). Значения констант гидролиза Ni(II) для $I = 0.1$ моль/л ($\lg K_{r1} = -8.0$, $\lg K_{r2} = -16.76$) были взяты из [25]. При моделировании использовали неэлектростатическую модель поверхности (Non-Electrostatic Model, NOM), которая наряду с электростатическими моделями применяется для описания сорбционных процессов с участием ионов металлов и оксидов [31]. Установлено, что сорбционная кривая Ni(II) на бемите может быть описана образованием двух типов поверхностных комплексов: резкий рост сорбции связан с образованием комплекса $\equiv\text{Al}-\text{ONi}^+$, который в щелочной среде гидролизуетсся с образованием комплекса $\equiv\text{Al}-\text{ONi}(\text{OH})$ (рис. 5, табл. 2). Аналогичные по составу поверхностные комплексы были использованы при описании сорбции ионов Ni(II) на поверхности аморфного

Таблица 1. Протолитические свойства бемита и бемита, содержащего привитые группы НТФ (0.1 моль/л KCl, $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$)

Равновесие	lgK
Бемит	
$\equiv\text{Al}-\text{OH}_2^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{H}^+$	-7.2 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{OH} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{O}^- + \text{H}^+$	-9.8 ± 0.1
НТФ на поверхности бемита	
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}^{4-}$	9.7 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_2^{3-}$	18.9 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{LH}^{4-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_2^{3-}$	9.2 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_3^{2-}$	26.2 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_2^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_3^{2-}$	7.3 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_4^-$	30.0 ± 0.2
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_3^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_4^-$	3.8 ± 0.2
НТФ в растворе (0.1 моль/л KNO ₃ , 25°C) [25, 26]	
$\text{L}^{6-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HL}^{5-}$	12.5
$\text{L}^{6-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{4-}$	19.72
$\text{HL}^{5-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{L}^{4-}$	7.22
$\text{L}^{6-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{L}^{3-}$	25.62
$\text{H}_2\text{L}^{4-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{L}^{3-}$	5.90
$\text{L}^{6-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{L}^{2-}$	30.21
$\text{H}_3\text{L}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_4\text{L}^{2-}$	4.59
$\text{L}^{6-} + 5\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_5\text{L}^-$	31.8
$\text{H}_4\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_5\text{L}^-$	1.6
$\text{L}^{6-} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_6\text{L}$	32.3
$\text{H}_5\text{L}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_6\text{L}$	0.5

Al(OH)₃ [29] и бемита [32]. Полученные значения констант равновесий образования сорбционных комплексов составляют: $\lg K = -4.0$ ($\equiv\text{Al}-\text{ONi}^+$), $\lg K = -13.8$ ($\equiv\text{Al}-\text{ONi}(\text{OH})$) [32], что близко к полученным нами данным.

Кривая зависимости сорбции Ni(II) НТФ-модифицированным бемитом от кислотности среды смещена в область более низких значений pH (pH₅₀ 6.0) по сравнению с кривой для исходного бемита. Из литературы известно, что в водных растворах в системе Ni(II)–НТФ образуются комплексы мольного состава 1 : 1 с различной степенью протонирования $\text{NiH}_i\text{L}^{i-4}$ ($i = 0, 1, 2, 3$) [25–27]. Аналогичный по составу набор комплексов был использован при моделировании взаимодействия Ni(II) с закрепленной на поверхности

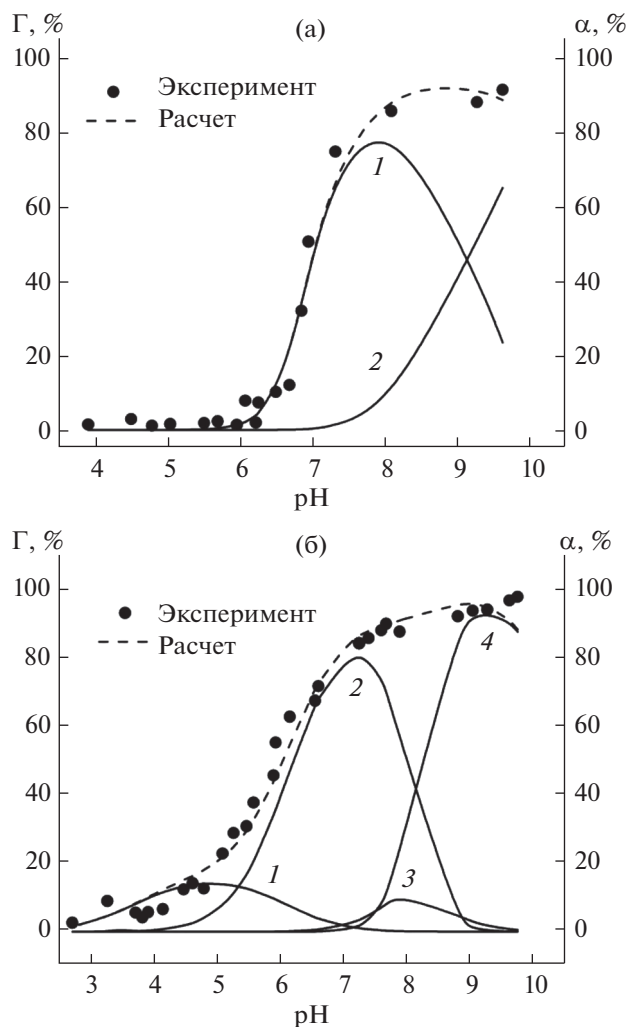


Рис. 5. Зависимость степени сорбции Ni(II) на бемите от кислотности среды (Г, %) и диаграмма распределения комплексов (α, %) на поверхности. 1 – $\equiv\text{Al}-\text{ONi}^+$, 2 – $\equiv\text{Al}-\text{ONi}(\text{OH})$. $C_{\text{Ni(II)}} = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{бемит}} = 1$ г/л (а).

Зависимость степени сорбции Ni(II) на НТФ-бемите от кислотности среды (Г, %) и диаграмма распределения комплексов (α, %) на поверхности: $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3\text{Ni}$ (1), $\equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{Ni}^-$ (2), $\equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$ (3), $\equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-}$ (4). $C_{\text{Ni(II)}} = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{НТФ-бемит}} = 1$ г/л (б).

НТФ. При этом в ходе расчетов были использованы константы диссоциации НТФ на поверхности, определенные ранее (табл. 1), и литературные константы гидролиза Ni(II) [25]. Полученные результаты показывают, что сорбционная кривая Ni(II) на НТФ-бемите может быть удовлетворительно описана образованием набора комплексов $\equiv\text{Al}-\text{LH}_i\text{Ni}^{i-3}$ ($i = 0, 1, 2, 3$), идентичных по составу комплексам в растворах. Ранее при изучении сорбционных равновесий с участием НТФ, ионов металлов (Cu(II), Cd(II), Zn(II)) и бемита также было установлено, что на поверхно-

сти образуются комплексы состава $\equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{M}^-$, $\equiv\text{Al}-\text{LHM}^{2-}$, $\equiv\text{Al}-\text{LM}^{3-}$ [13]. При сорбции Ni(II) на НТФ-бемите в интервале pH 6–8 образуются протонированные комплексы $\equiv\text{Al}-\text{LH}_3\text{Ni}$ и $\equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{Ni}^-$, которые далее переходят в монопротонированный комплекс $\equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$, а в сильнощелочной среде – в средний комплекс $\equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-}$. Устойчивость поверхностных комплексов Ni(II) состава $\equiv\text{Al}-\text{LH}_i\text{Ni}^{i-3}$ ($i = 0, 1, 2$) ниже, чем соответствующих комплексов в растворе. Так, константы устойчивости комплексов $\equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$ и $\equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-}$ на четыре-пять порядков меньше, чем их гомогенных аналогов NiHL^{3-} и $-\text{NiL}^4$ (табл. 2). Полученный результат отличается от данных авторов [15], которые установили что комплексы Cu(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) с аминоди(метиленфосфоной) кислотой, закрепленной на поверхности SiO_2 ($\text{SiO}_2-\text{H}_3\text{L}^-$) состава $\text{SiO}_2-\text{MH}_2\text{L}$ и $\text{SiO}_2-\text{MHL}^-$, прочнее по сравнению с их аналогами в растворах.

Исследование строения комплексов Ni(II) с НТФ в растворе [27] и в кристаллическом состоянии [28] показало, что в протонированных комплексах NiH_iL ($i = 1, 2, 3$) атом азота не принимает участия в координации Ni(II). Координация осуществляется за счет атомов кислорода двух/трех различных фосфоновых групп с замыканием неустойчивого восьмичленного цикла/циклов. Можно предположить, что протонированные поверхностные комплексы Ni(II) на НТФ-бемите имеют аналогичное строение с тем отличием, что в координации Ni(II) участвуют только две свободные от связывания с поверхностью фосфоновые группы (рис. 6). Нормальный (средний) комплексонат Ni(II) с НТФ состава NiL^{4-} в растворах и в кристаллическом состоянии имеет хелатную структуру с образованием трех пятичленных циклов с участием атома азота [27, 28]. Строение среднего комплекса на поверхности, вероятно, аналогично, а его меньшую устойчивость можно объяснить наличием только двух хелатных металлоциклов.

Представляет интерес сопоставление сорбционных свойств полученного НТФ-бемита и других комплексообразующих сорбентов, содержащих привитые фосфоновые группы, такие как комплексообразующие иониты на основе полимеров с аминометиленфосфоновыми группами $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$ [33] и кремнеземы SiO_2 с закрепленными группами аминометиленфосфоновой и аминоди(метиленфосфоновой) $-\text{N}(\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ кислот [11, 15]. Полимерные фосфоновые сорбенты, представленные различными промышленными марками (Purolite S940 и S950, Lewatit TP260 и др.), наряду с другими комплексообразующими полимерами широко используются для связывания ионов различных

Таблица 2. Комплексообразующие свойства бемита и бемита, содержащего привитые группы НТФ (0.1 моль/л KCl, (20 ± 1)°C)

Равновесие	lg K
Бемит	
$\equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{ONi}^+ + \text{H}^+$	-3.6 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{OH} + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{ONi}(\text{OH}) + 2\text{H}^+$	-12.8 ± 0.3
Ni(II)–НТФ-бемит	
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + \text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-}$	7.0 ± 0.2
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + \text{Ni}^{2+} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$	14.5 ± 0.3
$\equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$	7.5 ± 0.3
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{Ni}^-$	23.1 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{Ni}^-$	8.6 ± 0.3
$\equiv\text{Al}-\text{L}^{5-} + \text{Ni}^{2+} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_3\text{Ni}$	28.5 ± 0.1
$\equiv\text{Al}-\text{LH}_2\text{Ni}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{Al}-\text{LH}_3\text{Ni}$	5.4 ± 0.2
Ni(II)–НТФ в растворе (0.1 моль/л KNO ₃ , 25°C) [25, 26]	
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{6-} \leftrightarrow \text{NiL}^{4-}$	11.3
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{6-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiHL}^{3-}$	19.6
$\text{NiL}^{4-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiHL}^{3-}$	8.3
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{6-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{L}^{2-}$	25.3
$\text{NiHL}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_2\text{L}^{2-}$	5.7
$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{6-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_3\text{L}^-$	28.5
$\text{NiH}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NiH}_3\text{L}^-$	3.2

металлов (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III)). Кремнеземы с гетерогенизированными фосфонными производными, напротив, мало изучены и редко используются на практике. Преимуществом всех органоминеральных носителей с привитыми фосфонными кислотами и их производными является их ненабухаемость в различных растворителях, механическая прочность, термическая устойчивость и высокая скорость массообмена. Так, результаты данной работы показывают, что время установления сорбционного равновесия в системе Ni(II)–НТФ-бемит составляет 30–60 мин в сравнении с 24–48 ч для фосфонных ионитов. Сорбционные свойства НТФ-бемита по отношению к ионам металлов, включая Ni(II), не уступают таковым для фосфонного полимерного сорбента, что видно при сопоставлении коэффициентов распределения (D , мл/г): $\lg D = 3.4$ (аминометиленфосфонный ионит, pH 5.6) [34] и $\lg D = 3.0$ (НТФ-бемит, pH 5.6), $\lg D = 4.0$ (НТФ-бемит, pH 7.5). Определенным минусом гетерогенизированных на оксидных носителях фосфонных соединений в сравнении с полимерной под-

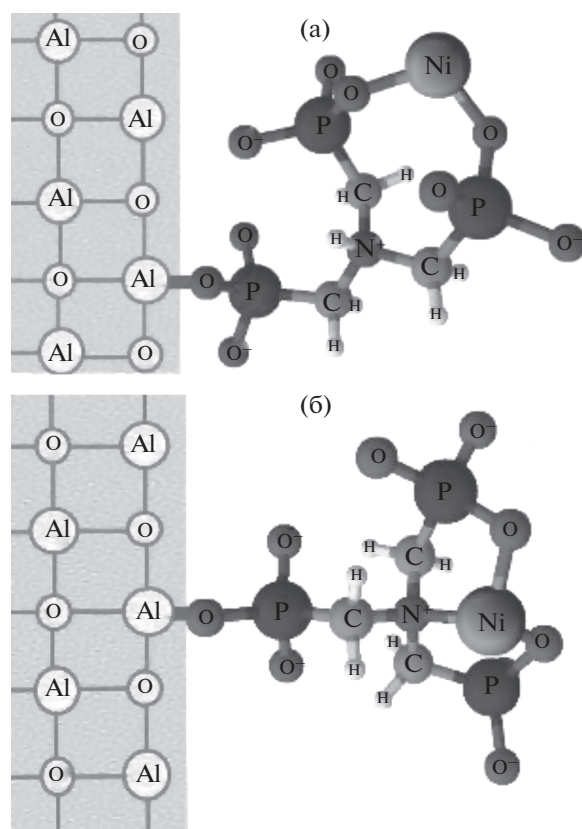


Рис. 6. Схемы связывания ионов Ni(II) с поверхностью НТФ-модифицированного бемита: комплекс $\equiv\text{Al}-\text{LHNi}^{2-}$ (а), комплекс $\equiv\text{Al}-\text{LNi}^{3-}$ (б).

ложкой является более низкая концентрация привитых групп и, как следствие, более низкая сорбционная емкость по ионам металлов. Так, для для фосфонных полимерных ионитов (Purolite S940) она составляет ~2 ммоль/г (по ионам Cu(II)), в то время как для SiO₂-АДФК – ~0.3 ммоль/г (по ионам Cu(II)) [15], а для НТФ-бемита – ~0.25 ммоль/г (по ионам Ni(II)). Полученный новый органоминеральный носитель на основе оксигидроксида алюминия, поверхностно модифицированный фосфонным комплексом, может найти применение для извлечения ионов Ni(II) из производственных растворов и сточных вод гидрометаллургических предприятий, для регенерации никельсодержащих отходов в гальванотехнике. Модифицированный бемит благодаря своим улучшенным комплексообразующим свойствам может быть также использован в качестве эффективной подложки для получения гетерогенных катализаторов на основе Ni(II).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты работы впервые показали принципиальную возможность химической пришивки к поверхности оксигидроксида алюминия не толь-

ко относительно простых производных фосфоновых кислот [4], но и более сложных по строению полифосфоновых комплексонов, таких как НТФ. Совокупность полученных данных позволяет заключить, что якорная функция НТФ осуществляется лишь одной фосфоновой группой комплексона, делая оставшиеся функциональные группы активными в отношении связывания ионов металлов. Выбранный для изучения комплексообразующих свойств модифицированного носителя катион Ni(II) является представителем серии двухзарядных катионов тяжелых металлов (Co(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)), образующих с НТФ в растворах сходные по составу комплексы, что придает полученным результатам более общий характер. Оказалось, что устойчивость фосфонатов Ni(II), образующихся на поверхности бемита с привитыми группами НТФ, ниже, чем их аналогов в растворах, что, вероятно, связано с уменьшением дентатности НТФ при закреплении на поверхности. Дальнейшие исследования по модификации поверхности (гидр)оксидов алюминия другими фосфоновыми комплексонами позволят установить закономерности в комплексообразующих свойствах закрепленных комплексонов и получить новые комплексообразующие органоминеральные носители для более эффективного/селективного связывания ионов различных металлов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру лаборатории рентгеноструктурного анализа учебно-научного Института экспериментального естествознания, института математики, информационных технологий и физики, ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета, канд. физ.-мат. наук, Р.М. Закировой за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета и ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” УдмФИЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manyangadzea M., Chikuruwob N.H.M., Narsaiah T.B. et al. // S. Afr. J. Chem. Eng. 2020. V. 31. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.11.003>

2. Olenin A.Y., Lisichkin G.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. № 7. P. 1101. [Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Журн. общей химии. 2019. Т. 89. № 7. С. 1101.] <https://doi.org/10.1134/S1070363219070168>

3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.

4. Mihgalyov P.G., Lisichkin G.V. // Russ. Chem. Rev. 2006. V. 75. № 6. P. 541. [Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 6. С. 604.] <https://doi.org/10.1002/chin.200645245>

5. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // Chem. Rev. 2012. V. 112. № 7. P. 3777. <https://doi.org/10.1021/cr20042121>

6. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis T.M., Zuilhof H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 51. № 25. P. 6322. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>

7. Lisichkin G.V., Olenin A.Y. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 1. P. 1. [Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 5. <https://doi.org/10.31857/S00444618200100161>]

8. Mohapatra M., Pramanic P. // Colloids and Surfaces: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. V. 339. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.01.009>

9. Wang J., Liu Y., Wang Z., Wang P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 16575. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.192>

10. Nowack B., Stone A.T. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 214. P. 20. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6111>

11. Kholin Yu.V., Zaitsev V.N., Zaitseva G.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1995. V. 62. № 40. P. 275. [Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Зайцева Г.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 2. С. 275.]

12. Das M., Mishra D., Dhak P. et al. // Small. 2009. V. 5. № 24. P. 2883. <https://doi.org/10.1002/smll.200901219>

13. Zenobi M.C., E.H. Rueda // Quim. Nova. 2012. V. 35. № 3. P. 505. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422012000300012>

14. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.040>

15. Костенко Л.С., Ахмедов С.А., Зайцев В.Н. // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. № 2. С. 116. <https://doi.org/10.17721/moca>

16. The environmental chemistry of aluminum / Ed. Sposito G. CRC Press, 1996. 480 p.

17. Rajabi L., Derakhshan A. // Sci. Adv. Mater. 2010. V. 2. P. 163. <https://doi.org/10.1166/sam.2010.1063>

18. Stability Constants Computation Programs: Hyperquad 2008. Hyperquad Simulation and Speciation HySS2009. www.hyperquad.co.uk

19. ПНД Ф 14.1:46-9. Количественный химический анализ вод. М., 1996.

20. Zhao R., Rupper P., Gaan S. // Coatings. 2017. V. 7. P. 133. <https://doi.org/10.3390/coatings7090133>

21. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M.J., Rueda E.H. // Spectrochim. Acta. Part A. 2010. V. 75. P. 1283. <https://doi.org/10.1016/j.ssa.2009.12.059>

22. Rao B.V.A., Rao M.V., Rao S.S., Sreedhar B. // J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol. 2013. V. 3. P. 28. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2013.31005>
23. Wang S.H., Liu C.S., Shan F.J., Qi G.C. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett). 2008. V. 21. № 5. P. 355. [https://doi.org/10.1016/s1006-7191\(08\)60059-9](https://doi.org/10.1016/s1006-7191(08)60059-9)
24. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 2. P. 150. [Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Корнев В.И. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 155.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617020103>
25. Pettit L.D., Powell H.K.J. // IUPAC Stability Constants Database. Version 4.74. Academic Software. www.acadsoft.co.uk
26. Deluchat V., Bollinger J.-C., Serpaud B., Caulllet C. // Talanta. 1997. V. 44. № 5. P. 897. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(96\)02136-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(96)02136-4)
27. Sawada K., Araki T., Suzuki T., Doi K. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. № 13. P. 2687. <https://doi.org/10.1021/ic00312a036>
28. Somov N.V., Chaurov F.F., Zakirova R.M., Fedotova I.V. // Crystallogr. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 238. [Сомов Н.В., Чауров Ф.Ф., Закирова Р.М., Федотова И.В. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 216.] <https://doi.org/10.1134/s1063774516020243>
29. Pavlova P., Sigg L. // Wat. Res. 1988. V. 22. № 12. P. 1571. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(88\)90170-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(88)90170-4)
30. Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1976. V. 40. № 5. P. 796. <https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000050047x>
31. Surface Complexation Modelling / Ed. Lutzenkirchen J. Academic Press, 2006. 652 p.
32. Islam M.A., Angove M.J., Morton D.W. // J. Water Process Eng. 2019. V. 32. P. 100964. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100964>
33. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
34. Trochimczuk A.W., Jezierska J. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2000. V. 10. № 2. P. 81. <https://doi.org/10.1023/A:1009423925041>