

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 66.081:54.71:547.458.88

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ
МАРГАНЦА(II) ЯБЛОЧНЫМ ПЕКТИНОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ
ОРГАНИЧЕСКИМИ ФАРМАКОФОРАМИ

© 2022 г. Р. Х. Мударисова^{a,*}, А. Ф. Сагитова^b, О. С. Куковинец^b

^aУфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

^bБашкирский государственный университет, Уфа, Россия

*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступила в редакцию 19.11.2021 г.

После доработки 16.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

Изучена сорбция ионов Mn^{2+} сорбентами на основе яблочного пектина, модифицированного органическими фармакофорами (салициловой, антралиловой, 5-аминосалициловой, никотиновой кислотами) в статических условиях в зависимости от времени контакта фаз, pH раствора, температуры процесса и природы модифицирующего агента. Показано, что модифицированные пектины обладают более высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Mn^{2+} по сравнению с нативным пектином. Установлено, что сорбция ионов Mn^{2+} на пектиновых сорбентах описывается математическим уравнением Ленгмюра.

Ключевые слова: яблочный пектин, фармакофоры, ионы марганца (II), сорбция, биосорбент, изотермы

DOI: 10.31857/S0044453722080179

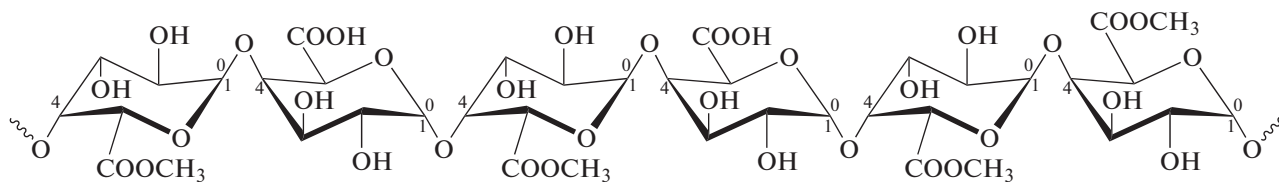
Модифицированные полисахариды (хитозан, целлюлоза, альгиновая кислота и др.) являются эффективными экологически чистыми сорбентами, представляющими собой полимерную матрицу с закрепленными на ней функциональными группами. Данные материалы обладают высокой селективностью, комплексообразующими свойствами, биоразлагаемостью, нетоксичностью и с успехом применяются для извлечения и разделения ионов тяжелых металлов [1–5]. Перспективно в этом плане использование такого полисахарида как пектин, который является экологически чистым, биологически инертным сорбентом и может быть получен из доступного, дешевого и возобновляемого природного сырья [6–10]. Если десятилетия назад основной интерес к пектину был связан с перспективами его применения для извлечения ионов токсичных металлов, в настоящее время образование комплексных соединений с ионами металлов рассматривается как важная стадия получения металлических наночастиц, стабилизированных пектинами и его производными для применения в медицинской и фармацевтической отраслях [11–13]. Одним из методов модификации пектинового сорбента является его комплексообразование с низкомолекулярными

биологически активными соединениями, что может повлиять на физико-химические характеристики сорбционного процесса и физиологическую активность полисахаридного материала [14–16].

Объектом исследования настоящей работы является яблочный пектин, модифицированный биологически активными органическими кислотами, такими как никотиновая, антралиловая, 5-аминосалициловая и салициловая, обладающими широким спектром фармакологической активности [17]. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практического использования материала, целью настоящей работы является установление физико-химических закономерностей сорбции ионов Mn^{2+} пектином, модифицированным биологически активными органическими кислотами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента выбран яблочный пектин (ПК) товарной марки UniprectineXPP 240 с молекулярной массой 26 кДа и степенью этерификации 66.0%. Ниже представлен фрагмент макромолекулы пектина:



В качестве модифицирующих агентов использовали следующие фармакофоры (ФК): никотиновая

(НК), антралиловая (АК), 5-аминосалициловая (5АСК) и салициловая (СК) кислоты марки “ч.д.а”:



В работе в качестве источников ионов Mn^{2+} использовали соль $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ марки “х.ч.”.

Методика модифицирования ПК фармакофорами: растворяли 1.0 г ПК (5.68 осново-ммоль) в 20 мл дистиллированной воды и 5.68 ммоль ФК в 20 мл дистиллированной воды и доводили рН до 7.0 ± 0.1 раствором 0.1 М NaOH. К раствору ПК при постоянном перемешивании прикапывали раствор ФК при температуре 25°C и выдерживали в течение 4–5 ч. По окончании реакции продукт выделяли осаждением ацетоном, переосаждали в этиловый спирт, осадок отделяли и промывали еще три раза этиловым спиртом, затем диэтиловым эфиром и высушивали в вакууме [18].

Структурно-адсорбционные характеристики фармакофорсодержащих пектинов (ФП) представлены в табл. 1. Пористость (W) сорбентов находили методом суммарной пористости по ацетону, а площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) определяли по адсорбции метиленового синего [19]. Характеристическую вязкость $[\eta]$ водных раство-

ров ПК и ФП измеряли при $25.0 \pm 0.1^\circ C$ в вискозиметре Уббелодде с висязчим уровнем [20]. Значения характеристической вязкости рассчитывали методом двойной экстраполяции зависимостей $\eta_{уд}/C$ к нулевой концентрации. Ошибка определения составляет 3–5%. Константы кислотной диссоциации pK_a (табл. 1) определяли методом потенциометрического титрования раствором 0.5 М NaOH [21]. Расчет значений констант кислотной диссоциации функциональных групп биополимера проводили с использованием уравнения Гендерсона–Гассельбаха: $pK_a = pH + \lg[HA]/[A^-]$, где $[HA]$ – концентрация ФП, оставшаяся после добавления каждой кратной порции раствора 0.5 М NaOH; $[A^-]$ – концентрация иона пектата после нейтрализации OH-группы в результате титрования добавлением 0.1 части раствора 0.5 М NaOH.

Диаметры частиц образцов определяли в вазелиновом масле методом лазерного рассеяния на приборе Sald 7101 (Shimadzu). Длина волны

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений

Показатель	Полисахаридная матрица				
	ПК	ПК-СК	ПК-АК	ПК-5АСК	ПК-НК
$C_{эксп}/C_{теор}, \%$	40.3/42.1	47.2/46.2	46.0/44.4	45.3/44.3	44.8/42.9
$H_{эксп}/H_{теор}, \%$	5.5/4.9	5.0/4.6	5.2/4.7	5.0/4.9	4.8/4.2
$N_{эксп}/N_{теор}, \%$	–	–	4.9/3.5	5.0/3.4	5.4/3.6
$W, \text{см}^3/\text{г}$	0.63	0.90	0.75	0.77	0.87
$S_{уд(теор)}, \text{М}^2/\text{г}$	211	241	229	219	218
$[\eta], \text{дл}/\text{г}$	2.3	0.9	1.1	0.8	3.5
pK_a	4.5	2.5	3.9	3.6	4.1
$D, \text{мкм}$	1.79	0.71	1.08	0.84	1.40

полупроводникового лазера 375 нм. Рабочий диапазон измерения диаметров частиц 10 нм – 300 мкм. Измерения проводили в специальных кварцевых кюветах Sald-BC с механическим вертикальным перемешиванием при комнатной температуре. В кювете и камере для измерения создавали инертную атмосферу в виде сухого очищенного аргона. Для сравнительной характеристики частиц по размеру были взяты медианные размеры частиц, соответствующие точке на дифференциальной кривой распределения, слева и справа от которой находится по 50% площади под кривой распределения. Ошибка измерения составляет 1%.

Изучение процесса сорбции ионов Mn^{2+} полученными сорбентами проводили в статических условиях из водных растворов хлорида марганца (II) при перемешивании и термостатировании. Раствор хлорида марганца (II) готовили из соответствующей соли с последующей стандартизацией раствора спектрофотометрическим методом [19]. В серию пробирок ($V = 20$ мл) помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора хлорида марганца (II) и выдерживали от 5 до 180 мин. Начальная концентрация раствора хлорида марганца (II) составляла 10^{-2} моль/л. Через каждые 15 мин раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов марганца (II), пользуясь градуировочным графиком, построенным по результатам фотометрирования растворов сравнения [19].

Термодинамические параметры рассчитаны по уравнениям [22]:

$$K_D = \frac{A_{\text{равн}}}{C_{\text{равн}}}, \quad (1)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (3)$$

Уравнение (2) показывает, что в графической форме температурная зависимость $\ln K_D = f(1/T)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти $\Delta H^\circ/R$, а отсечение на графике дает $\Delta S^\circ/R$. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG° вычисляли по уравнению (3).

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 5–7%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При установлении состояния сорбционного равновесия в гетерофазной системе “твёрдый сорбент–водный раствор соли металла” суще-

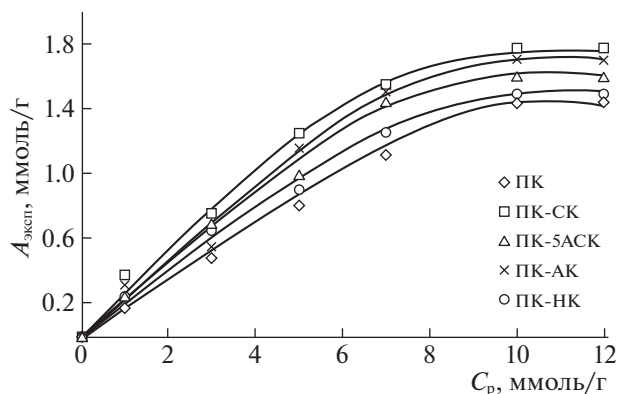


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами из водного раствора хлорида марганца (II).

ствует определенное распределение ионов сорбата на границе раздела, а также в объеме твердой и жидкой фаз. Известно, что структура адсорбционного слоя полисахаридных твердых сорбентов косвенно выражается в форме изотермы адсорбции. Для определения предельной сорбционной емкости сорбентов получены экспериментальные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} из водного раствора хлористого марганца (II) (рис. 1) и рассчитана величина экспериментальной адсорбции согласно зависимости: $A = \Delta C V/m$, где ΔC – изменение концентрации ионов Mn^{2+} в растворе; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента (пектина/фармакофорсодержащего пектина), г. Согласно классификации изотерм адсорбции Гильса форма кривых связывания катионов Mn^{2+} исследуемыми образцами соответствует изотермам Ленгмюра, что предполагает наличие однородной поверхности у сорбента и ограниченного числа центров связывания.

Теоретически адсорбционная способность может быть описана уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха, и, в зависимости от природы адсорбента, подчиняется тому или другому. Для выбора уравнения, наиболее точно описывающего процесс адсорбции ионов Mn^{2+} фармакофорсодержащими пектинами, строили преобразованные в линейную форму изотермы сорбции: $1/A = f(1/C)$ для уравнения Ленгмюра и $\lg A = f(\lg C)$ для уравнения Фрейндлиха. Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для всех пектиновых образцов, взаимодействующих с катионами Mn^{2+} , приведены в табл. 2 и 3.

Константа сорбционного равновесия K_D (табл. 2) в уравнении Ленгмюра характеризует химическое сродство сорбата к сорбенту. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа сорбционного равновесия и тем сильнее выражено сродство. Сродство сорбата к сорбенту определяется их

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn^{2+} фармакофорсодержащими пектинами по уравнению Ленгмюра

Сорбент	$1/(AK_D)$	A , ммоль/г	K_D , л/ммоль	R^2
ПК	1.40	1.49	0.38	0.994
ПК-СК	1.31	1.72	0.45	0.995
ПК-АК	1.44	1.70	0.41	0.997
ПК-5АСК	1.53	1.60	0.40	0.992
ПК-НК	1.26	1.49	0.43	0.993

Таблица 3. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn^{2+} фармакофорсодержащими пектинами по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	K , ммоль/г	n	R^2
ПК	0.55	1.02	0.969
ПК-СК	0.64	1.38	0.923
ПК-АК	0.62	1.31	0.893
ПК-5АСК	0.55	1.09	0.942
ПК-НК	0.58	1.11	0.984

свойствами и, следовательно, степень влияния сорбента на величину сорбционной емкости определяется химической природой его поверхности и размером пор. Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам Mn^{2+} обладает сорбент ПК-СК, что закономерно для данной системы, обладающей самой высокой пористостью и площадью удельной поверхности [23].

Модель изотермы Фрейндлиха используется для описания адсорбции растворенного вещества на неоднородной поверхности и предполагает,

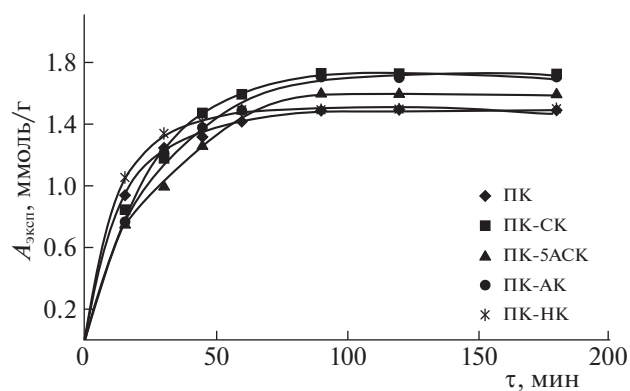


Рис. 2. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами из водного раствора хлорида марганца (II).

что, в первую очередь, заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и что прочность сцепления уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности сорбента. Для поиска подчиненности изучаемого процесса сорбции тому или иному уравнению, находили эмпирические константы уравнения Фрейндлиха, проводили сравнительный анализ с величинами экспериментальной адсорбции (табл. 3). В уравнении Фрейндлиха количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр K , который отражает относительную сорбционную способность сорбента. Константа n характеризует интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров. Из значений константы n можно сделать вывод о том, что модификация приводит к уменьшению энергии связи между ФП и катионом Mn^{2+} .

Из высоких значений коэффициентов корреляции, полученных при линеаризации экспериментальных изотерм по уравнению Ленгмюра, именно теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра дает хорошую сходимость с нашими экспериментальными данными, по сравнению с моделью Фрейндлиха.

Важными сорбционными характеристиками полимерных сорбентов являются время достижения сорбционного равновесия и величина сорбционной емкости. Поэтому, на следующем этапе изучена сорбция ионов Mn^{2+} на пектиновых сорбентах в зависимости от времени контакта фаз и проведено сравнение их сорбционного поведения. На рис. 2 приведены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} фармакофорсодержащими пектинами. Установлено, что природа сорбента оказывает существенное влияние как на время установления сорбционного равновесия, так и на эффективность сорбции. Быстрее всего сорбционное равновесие устанавливается на модифицированных сорбентах, а степень извлечения ионов Mn^{2+} увеличивается в ряду: ПК-СК > ПК-АК > ПК-5АСК > ПК-НК, который коррелирует со значениями констант кислотной диссоциации pK_a (табл. 1). При этом величины сорбционной емкости модифицированных пектинов в зависимости от природы фармакофора составляют 1.49–1.72 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 74.5–86.0%. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении хороших равновесно-кинетических свойств модифицированных биосорбентов.

Известно, что для представления полной картины механизма поглощения в системе “раствор сорбата–фаза сорбента” также необходимо рассматривать ее при различных условиях, оценка влияния которых позволяет раскрыть особенности равновесия и кинетики всего процесса. Одни-

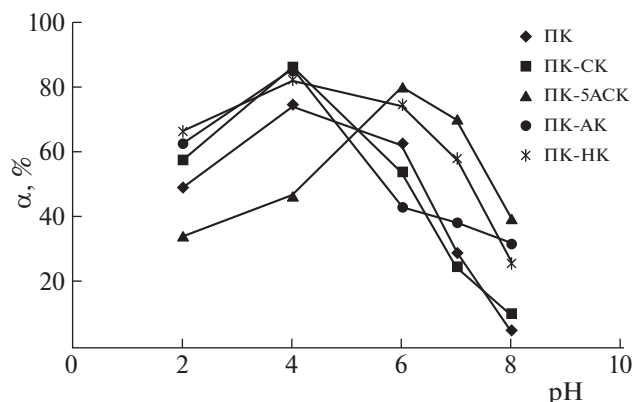


Рис. 3. Зависимости степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от pH водного раствора.

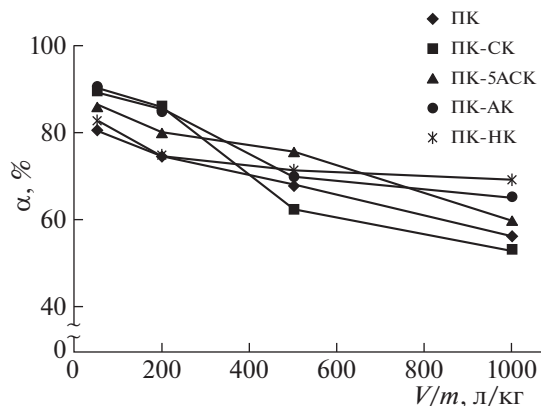


Рис. 4. Зависимости степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от модуля раствор/сорбент.

ми из таких факторов являются кислотность среды, гидромодуль раствор/сорбент и температура.

Рассмотрение влияния кислотности водной фазы на адсорбцию ионов Mn^{2+} показало, что зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале pH 4.0–6.0 в зависимости от структуры введенного в пектин фармакофора (рис. 3). Подавление диссоциации кислотных функциональных групп биосорбентов с увеличением кислотности водной фазы (pH < 4.0) препятствует их взаимодействию с катионами Mn^{2+} . Снижение сорбционной емкости при увеличении pH > 6.0 может быть связано с образованием частично гидролизованных форм в водной фазе и снижением содержания свободных карбоксильных групп в фазе сорбента по мере насыщения его ионами Mn^{2+} [24].

Результаты экспериментов по изучению влияния величины гидромодуля раствор/сорбент (V/m) на степень извлечения ионов Mn^{2+} показали, что при увеличении гидромодуля с 50 до 1000 л/кг степень извлечения ионов Mn^{2+} уменьшается на 13.7–36.6% (рис. 4). Таким образом, желательным является проведение сорбции при значениях величины гидромодуля раствор/сорбент 50–200 л/кг.

Обнаружено, что при увеличении температуры проведения сорбции в системах ФП-ион Mn^{2+} на 60°C (в интервале от 273 К до 333 К) степень извлечения снижается на 31.6–72.6% в зависимости от структуры фармакофора (табл. 4). Причиной этому, вероятно, является ослабление взаимодействия между ионами Mn^{2+} и поверхностью сорбента.

Влияние температуры на сорбцию ионов различных металлов поверхностью сорбента обычно оценивается по термодинамическим параметрам,

таким как энтальпия (ΔH°), энтропия (ΔS°) и свободная энергия Гиббса (ΔG°). Анализ термодинамических параметров (табл. 4) показал, что энтальпия (ΔH°) адсорбции ионов Mn^{2+} на модифицированных пектинах имеет отрицательные значения, свойственные для экзотермического процесса, который можно рассматривать как обратимую хемосорбцию с участием сорбционных центров и молекул растворителя в реакциях сольватации и комплексообразования [25]. Следует отметить, что зависимость носит достаточно выраженный характер, поскольку к химической адсорбции принято относить процессы с величиной (ΔH°) > -100 кДж/моль. Энтропийная составляющая адсорбции ΔS° также принимает отрицательное значение по мере того как взаимодействие заставляет молекулы сорбата терять определенное число степеней свободы, поскольку ионы Mn^{2+} ограничивают подвижность макромолекул биополимеров, уменьшая возможное число конформаций пиранозных звеньев, что приводит к упорядочиванию полимерных матриц. Отрицательные значения ΔG° свидетельствуют о смещении равновесия в сторону перехода ионов Mn^{2+} из водной фазы в фазу твердого сорбента.

Таким образом, модифицирование пектина биологически активными органическими кислотами является одним из способов повышения его сорбционной активности. Увеличение сорбционной емкости в ряду сорбентов: ПК-СК > ПК-АК > ПК-5АСК > ПК-НК может быть обусловлено изменением их структурно-адсорбционных характеристик: повышением пористости W , площади удельной поверхности $S_{уд}$ и уменьшением константы кислотной диссоциации pK_a за счет модифицирования полисахарида фармакофорами, имеющими полярные функциональные группы. Подобраны оптимальные условия проведения процесса сорбции ионов Mn^{2+} исследуемыми

Таблица 4. Термодинамические параметры сорбции ионов Mn^{2+} пектином/фармакофорсодержащими пектинами

Сорбент	T, K	$\alpha, \%$	$-\Delta H^\circ, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S^\circ, \text{Дж/(моль K)}$	$-\Delta G_{298}^\circ, \text{кДж/моль}$
ПК	273	91.8	24.3 ± 0.5	26.8 ± 0.4	16.4 ± 0.1
	293	74.4			
	313	68.3			
	333	60.2			
ПК-СК	273	87.6	48.7 ± 0.4	113.7 ± 0.7	15.4 ± 0.2
	293	86.0			
	313	44.3			
	333	15.0			
ПК-АК	273	93.0	45.6 ± 0.6	100.5 ± 0.5	16.2 ± 0.3
	293	85.2			
	313	42.0			
	333	32.2			
ПК-5АСК	273	90.0	37.5 ± 0.7	74.0 ± 0.6	15.7 ± 0.5
	293	80.1			
	313	52.5			
	333	33.5			
ПК-НК	273	78.2	23.4 ± 0.5	29.5 ± 0.7	14.7 ± 0.2
	293	74.5			
	313	52.5			
	333	38.1			

сорбентами, при которых достигаются максимальные значения сорбционной емкости (pH 4.0–6.0, $V/m = 50\text{--}200$ л/кг, $T = 273$ К). Установлено, что сорбция ионов Mn^{2+} на исследуемых сорбентах описывается эмпирическим уравнением Ленгмюра, что свидетельствует о мономолекулярном механизме сорбции. Фармакофорсодержащие пектиновые материалы могут представлять интерес в качестве энтеросорбентов.

Статья подготовлена в рамках выполнения программы ФНИ государственных академий на 2013–2020 гг. госзадание № АААА-А20-120012090024-5. Анализы (измерения и расчеты) выполнены на оборудовании ЦКП “Химия” УФИХ УФИЦ РАН и РЦКП “Агидель” УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.* // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 12. P. 1836. <https://doi.org/10.1134/S0036024412120199>
- Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.* // Russ. J. Applied Chem. 2015. V. 88. № 3. P. 436. <https://doi.org/10.1134/S107042721503012X>
- Pestov A.V., Mehaev A.V., Kodess M.I. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2016. V. 138. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.057>
- Wu Y.-W., Jiang Y.-Y., Wang F., Han D.-Y.* // At. Spectrosc. 2007. V. 28. № 5. P. 183.
- O’Connell D.W., Birkinshaw C., O’Dwyer T.F.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 2006. V. 81. P. 1820. <https://doi.org/10.1002/jctb.1609>
- Sriamornsak P.* // Silpakorn University International Journal. 2003. V. 3. P. 206–228. <https://www.researchgate.net/publication/215872059>.
- Khotimchenko M., Kovalev V., Khotimchenko Yu.* // J. of Hazardous Materials. 2007. V. 149. P. 693. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.030>
- Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Коновалов А.И. и др.* Пектины из нетрадиционных источников: технология, структура, свойства и биологическая активность. Казань: Изд. “Печать-сервис XXI век”, 2011. 224 с.
- Markov P.A., Popov S.V., Nikitina I.R. et al.* // Russ. J. Bioorganic Chemistry. 2011. V. 37. P. 817. <https://doi.org/10.1134/S1068162011070132>
- Khozhaenko E., Kovalev V., Podkorytova E., Khotimchenko M.* // Science of the Total Environment. 2016. V. 565. P. 913. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.108>
- Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvina A.V.* // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2009. V. 43. № 6. P. 341. <https://doi.org/10.1007/s11094-009-0292-1>
- Kim M., Atallah M.T., Amarasiriwardena C., Barnes R.* // J. Nutr. 1996. V. 126. P. 1883. <https://doi.org/10.1093/jn/126.7.1883>
- Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.B. et al.* // Carbohydrate Polymers. 2015. V. 134. P. 524–533. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.034>
- Sagitova A.F., Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S.* // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. № 10. P. 2039–2043. <https://doi.org/10.1134/S0044453718100278>

15. *Mata Y.N., Torres E., Blázquez M.L., Ballester A. et al.* // *Advanced Materials Research*. 2007. V. 20. P. 599.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.20-21.599>
16. *Minzanova S.T., Mironov V.F., Vyshtakalyuk A.V. et al.* // *Reports of the Academy of Sciences*. 2013. V. 452. № 2. P. 230.
<https://doi.org/10.1134/S0012500813090048>
17. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1984. Т. 2. 405 с.
18. *Mudarisova R., Kukovinets O., Sagitova A., Novoselov I.* // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2020. V. 10. № 4. P. 5724.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC104.724732>
19. *Золотов Ю.А.* Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.
20. *Рафииков С.Р.* Введение в физико-химию растворов полимеров / С.Р. Рафииков, В.Т. Будтов, Ю.Б. Монаков. М.: Наука, 1978. 328 с.
21. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. Москва, Ленинград: Химия, 1964. 380 с.
22. *Hawari A., Rawajfih Z., Nsour N.* // *J. of Hazardous Materials*. 2009. V. 168. P. 1284.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.014>
23. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208с.
24. *Гельферих Ф.* Иониты: Основы ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
25. *Farooq U., Umar Farooq, Janusz A Kozinski, Misbahul Ain Khan, Makshoof Athar* // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. P. 5043.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>