

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) НА ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ С РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРОЙ ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА

© 2020 г. А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Л. Э. Ермакова¹, Т. В. Антропова²,
А. В. Волкова¹, Л. Н. Куриленко²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 23.12.2019 г.

После доработки 16.01.2020 г.

Принята к публикации 05.02.2020 г.

Исследована адсорбция ионов железа из растворов хлорида железа(III) с концентрацией 10^{-4} – 10^{-3} М при рН 3 на микро- и макропористых стеклах, а также на термообработанных при 750°C микропористых стеклах, полученных из двухфазного натриевоборосиликатного стекла. Установлено, что величины адсорбции при постоянной концентрации раствора хлорида железа являются функцией структурных параметров ПС. Показано, что изотермы адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра могут быть использованы для анализа экспериментальных данных, найдены константы этих изотерм. В исследованных системах адсорбция преимущественно происходит по монослойному механизму.

Ключевые слова: пористое стекло, объемная пористость, удельная поверхность, средний радиус пор, адсорбция, хлорид железа, изотерма адсорбции, предельная адсорбция в монослое

DOI: 10.31857/S0132665120030105

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем очистки сточных вод от загрязнений, в том числе соединениями металлов, и создание производств замкнутого цикла являются в настоящее время одними из наиболее важных экологических задач. Среди широко используемых и экономически оправданных методов удаления ионов тяжелых металлов из промышленных стоков выделяется простой в использовании адсорбционный метод. В связи с этим, высоки требования к адсорбентам, использующимся в реальных технологических процессах — это большая сорбционная емкость, невысокая стоимость, экологическая безопасность. К таким адсорбентам относятся или природные материалы (глины, апатит [1]), или материалы, которые можно получить из широко распространенных в природе соединений. Примером таких адсорбентов являются пористые стекла, обладающие широким спектром возможностей их использования, в том числе и в качестве адсорбентов [2], уникальные свойства которых обусловлены разветвленной системой пор нанометрового размера, параметры которых можно регулировать разными способами [3–5]. Отработка методов очистки жидких сред от ионов железа является весьма актуальной как в связи с тем, что соединения железа, как правило, являются одним из компонентов сточных вод, так и в связи с тем, что очень мала предельно до-

пустимая концентрация ионов железа в воде 5.35×10^{-6} М. Проведенные нами предварительные исследования [6] показали, что в области исходных концентраций растворов хлорида железа $C_0 < 8 \times 10^{-4}$ М даже при малом времени контакта адсорбента с раствором (30 мин) степени извлечения железа из раствора хлорида достаточно высоки и достигают 0.86 в самом разбавленном растворе. Представляло интерес как расширить круг исследуемых пористых стеклянных адсорбентов, так и изменить условия проведения адсорбционных измерений. Поэтому целью данной работы являлось исследование адсорбционных свойств пористых стекол с различной структурой порового пространства (микро- и макропористые) в растворах хлорида железа(III) в области концентраций $C_0 10^{-4} - 10^{-3}$ М при времени контакта адсорбента с раствором составившим 1 сут.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны пористые стекла, полученные из двухфазного натриевоборосиликатного стекла марки 8В-НТ состава (мол. %): $6.73\text{Na}_2\text{O} \cdot 18.28\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 74.93\text{SiO}_2 \cdot 0.06\text{Al}_2\text{O}_3$ [7]. Исходное стекло было сварено при температуре 1550°C в заводских условиях. Для формирования двухкарасной структуры стекло было подвергнуто термической обработке при 550°C в течение 144 ч. В лабораторных условиях заводское стекло гомогенизировали, превращая его в однофазное при $800 - 815^\circ\text{C}$, и снова подвергали стандартной термообработке для достижения фазового равновесия [8]. Плотность двухфазного стекла, определенная методом гидростатического взвешивания в воде при 20°C , составила 2.256 г/см^3 .

Исследование структуры аналогичного двухфазного стекла методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что в результате тепловой обработки формируется двухкарасная структура [9]. Микропористые [10] стекла были получены из образцов толщиной 0.1 см путем выщелачивания в 3 М растворе азотной кислоты при кипячении в течение 6 ч. Выбранное время выщелачивания примерно в два раза превышает время смыкания прорабатываемых слоев [9]. Полученные образцы промывали в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 4–5 сут, затем сушили при 120°C в течение 1 ч (пористое стекло 8В-НТ МИП). Микропористые образцы в течение часа были подвергнуты дополнительной термообработке при 750°C (пористое стекло 8В-НТ-750 МИП). Часть полученных образцов 8В-НТ МИП была использована для получения макропористых стекол [10] путем обработки 0.5 М раствором КОН при 20°C в течение 4 ч с последующей отмывкой в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 1 сут и высушиванием на воздухе при 120°C в течение 1 ч (пористое стекло 8В-НТ МАП).

Для пластин микро- и макропористых стекол весовым методом [8] была определена объемная пористость W . Исследования адсорбционных свойств ПС проводили на порошках пористых стекол, полученных с помощью перетирания пластин в агатовой ступке. Примеры СЭМ изображений полученных частиц приведены на рис. 1, 2. Величины удельных поверхностей S_0 полученных порошков ПС были измерены методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Из значений S_0 были оценены величины средних радиусов пор в предположении о том, что для частиц ПС микронного и более размера, что соответствует условиям проведения эксперимента, подавляющий вклад в величину удельной поверхности вносят поровые каналы [8]:

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_{\text{ст}}S_0}. \quad (2)$$

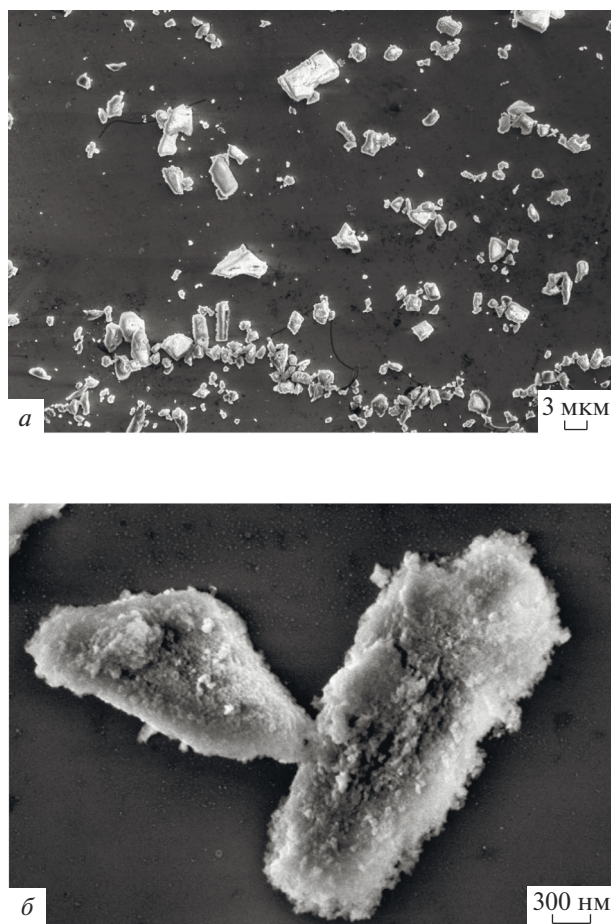


Рис. 1. СЭМ изображения частиц микропористого стекла 8В-НТ МИП (3М HNO_3): изображение пробы суспензии (а), изображение субмикронных частиц (б).

Для исследования адсорбции ионов железа были приготовлены растворы хлорида железа(III) различной концентрации (C) в интервале 10^{-4} – 10^{-3} М. Для поддержания постоянного состава гидролизированных форм ионов железа в исходных растворах хлорида железа [11] исследования адсорбционных характеристик ПС проводили при фиксированном значении $\text{pH } 3.0 \pm 0.1$, которое создавали с помощью 0.1 М раствора соляной кислоты.

Для определения величин адсорбции Fe(III) навески ПС (m , табл. 1) помещали в 40 мл раствора (V) заданной концентрации. Полученные дисперсии перемешивали в течение нескольких часов. Навеску подбирали таким образом, чтобы суммарная поверхность адсорбента в пробе была примерно одинаковой для всех исследованных ПС (в нашем случае эта величина составляла $8\text{--}9 \text{ м}^2$). Адсорбент из проб удаляли через 24 ч путем центрифугирования (ELMI CM-50 centrifuge). Концентрации железа(III) в растворах до (C_0) и после адсорбции (C) были определены в ИХС РАН методом атомно-абсорбционной спектроскопии при помощи спектрометра “AA Spectrometer iCE 3000” фирмы Thermo scientific и в Ресурсном центре СПбГУ “Методы анализа состава

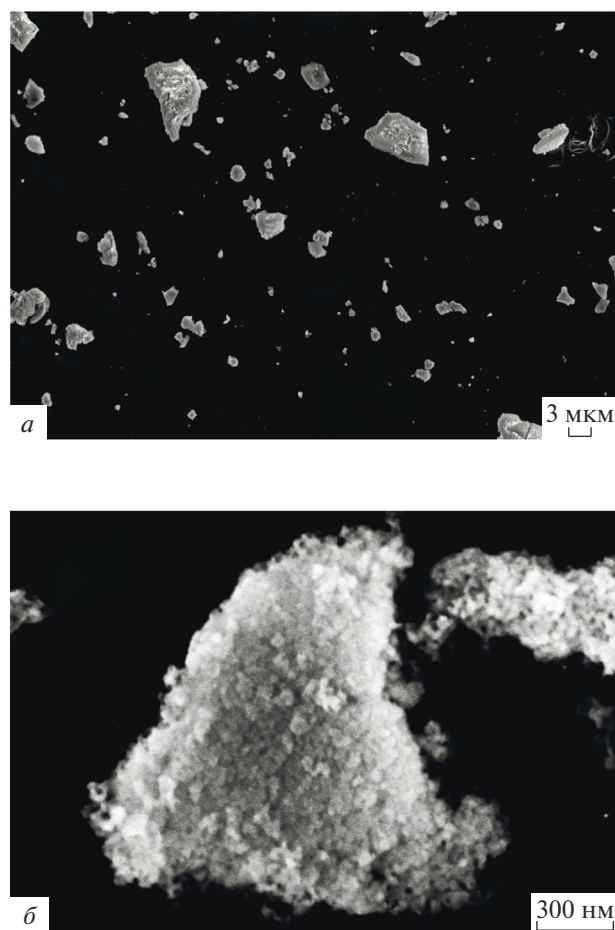


Рис. 2. СЭМ-изображения частиц макропористого стекла 8В-НТ МАП (3М HNO₃ + 0.5М КОН): изображение пробы суспензии (а), изображение субмикронных частиц (б).

вещества” с помощью спектрометра Shimadzu_AA-7000. Величины адсорбции рассчитывали как по отношению к массе адсорбента (x/m , моль/г), так и на единицу площади поверхности адсорбента (моль/см²):

$$\Gamma = \frac{x}{mS_0} = \frac{(C_0 - C)V}{mS_0}. \quad (3)$$

Таблица 1. Структурные параметры пористых стекол и величины навесок ПС при проведении адсорбционных измерений

Пористое стекло	W	S_0 , м ² /г	r_{S_0} , нм	m , мг
8В-НТ МИП (3М HNO ₃)	0.24	219	1.3	40
8В-НТ-750 МИП (3М HNO ₃)	0.16	57	3.1	160
8В-НТ МАП (3М HNO ₃ + 0.5М КОН)	0.58	100	12.7	80

Из экспериментальных данных были рассчитаны величины степени эффективности адсорбции ионов железа пористыми частицами:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C)}{C_0}. \quad (4)$$

Кроме измерений концентраций железа в жидкой фазе, для образцов ПС 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) и 8В-НТ МАП (3М $\text{HNO}_3 + 0.5\text{М KOH}$) было определено содержание железа в самих пористых частицах после контакта с растворами хлорида железа. Отцентрифугированные порошки ПС были промыты по 2 раза 10 мл бидистиллированной воды на воронке Бюхнера и высушены в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 1 ч. Измерения содержания железа в порошках ПС были выполнены в ИХС РАН.

Содержание железа в исходном стекле 8В-НТ по данным рентгенофлуоресцентного анализа (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer Shimadzu EDX-800P, Ресурсный центр СПбГУ “Методы анализа состава вещества”) составляло 0.15 мг в 1 г пористого стекла. Это, в пересчете на количество молей железа в 1 г стекла (p_0), соответствует величине $p_0 = 2.69 \times 10^{-6}$ моль/г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденные значения структурных параметров исследованных образцов пористых стекол приведены в табл. 1. Видно, что наименьшие значения объемной пористости и удельной поверхности наблюдаются для микропористого стекла 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3). По-видимому, термообработка ПС при 750°C приводит к исчезновению наиболее тонких пор и к уплотнению структуры вторичного кремнезема в поровом пространстве. В свою очередь, это вызывает рост размеров поровых каналов – величины средних радиусов пор для 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) почти в 2.5 раза превышают таковые для микропористых стекол 8В-НТ МИП (3М HNO_3), полученных по стандартной методике. Соотношение структурных характеристик микро- и макропористых стекол 8В-НТ согласуется с ранее полученными для аналогичных образцов результатами [8].

Зависимости степени эффективности извлечения ионов железа пористыми частицами исследованных ПС представлены на рис. 3. В исследованном интервале концентраций степень эффективности не превышает 0.5 и уменьшается по мере увеличения исходной концентрации раствора FeCl_3 для всех ПС. Видно также, что при $C_0 = \text{const}$ значения α растут с увеличением среднего радиуса пор.

Изотермы адсорбции ионов железа(III) на пористых стеклах приведены на рис. 4, 5.

Анализ экспериментальных данных показал, что значения x/m при одинаковой равновесной концентрации C располагаются в соответствии с объемными пористостями ПС – с ростом значений W возрастают и величины x/m , относящиеся к единице массы адсорбента. В исследованном концентрационном интервале для термообработанных МИП стекол адсорбция незначительно возрастает с ростом равновесной концентрации (рис. 4), тогда как для не подвергавшихся термообработке МИП и МАП стекол наблюдается заметный рост значений x/m – в 1.9 и 1.6 раза для 8В-НТ МИП (3М HNO_3) и 8В-НТ МАП (3М $\text{HNO}_3 + 0.5\text{М KOH}$) соответственно. Величины адсорбции Γ , рассчитанные на единицу поверхности адсорбента (рис. 5), располагаются в соответствии размерами поровых каналов ПС – чем больше величина среднего радиуса пор r_{s_0} , тем больше величина Γ . Наблюдаемая закономерность связана с влиянием двух факторов. Во-первых, с возрастанием размеров поровых каналов облегчается доступ одноименно заряженных ионов железа к поверхности пор, и, во-вторых,

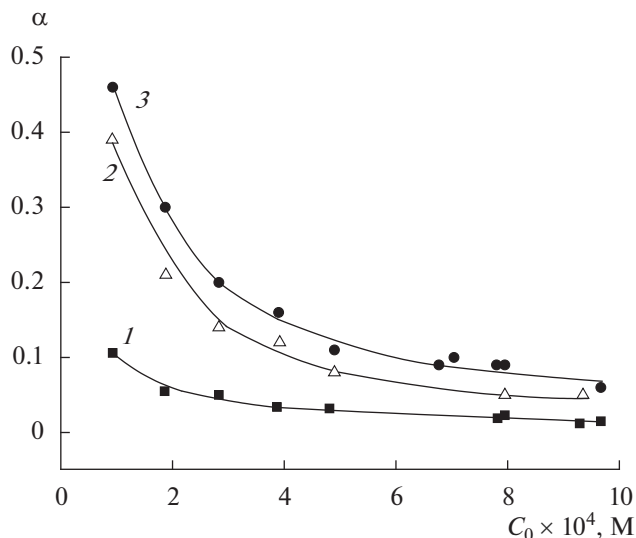


Рис. 3. Зависимости степени эффективности извлечения ионов железа от исходной концентрации растворов FeCl_3 : 8В-НТ МИП (3М HNO_3) (1), 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) (2), 8В-НТ МАП (3М HNO_3 + 0.5М КОН) (3).

при увеличении размера пор растет и отрицательный поверхностный заряд ПС [12], что также вызывает рост адсорбции противоионов железа.

Результаты определения содержания железа в пористом стекле (p , моль/г сухого ПС) после отмывки частиц, находившихся в адсорбционном равновесии с растворами хлорида железа, были использованы для расчета количества молей железа, оставшегося на поверхности ПС в предположении, что все оставшееся после отмывки железо равномерно распределено как по внешней поверхности частицы, так и по поверхности поровых каналов. С учетом содержания железа в исходном стекле 8В-НТ, найдем величины $(p - p_0)/S_0$, которые будут иметь размерность адсорбции Г. Найденные таким образом величины являются аналогом необратимой адсорбции. Сопоставление полученных результатов с равновесными значениями адсорбции железа, найденными обычным методом, представлено на рис. 6. Видно (рис. 6а), что для микропористого стекла 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) большая часть адсорбированного железа смывается — от 90% в самом разбавленном растворе до 75% в самом концентрированном. По-видимому, в этом случае значительная часть адсорбированного железа находится на внешней поверхности частиц, поскольку дебаевский радиус ионной атмосферы в исследованном диапазоне составов жидкой фазы составляет 7.6–3.5 нм и проникновение ионов железа в поровое пространство ($r_{s_0} = 3.1$ нм) действительно затруднено. Для макропористого стекла 8В-НТ МАП (3М HNO_3 + 0.5М КОН) (рис. 6б) количество смываемого железа составляет 33–36% от равновесной величины Г, что свидетельствует о том, что преимущественное количество адсорбированных ионов железа находится в поровом пространстве. Полученные результаты подтверждают выводы, сделанные при анализе зависимостей Г–С.

Полученные экспериментальные данные были также проанализированы в рамках классических представлений об адсорбции на твердых адсорбентах — изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра [13].

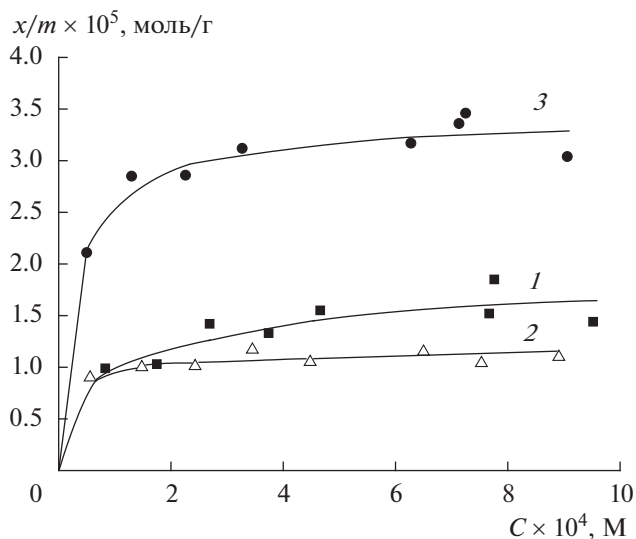


Рис. 4. Зависимости адсорбции ионов железа в расчете на единицу массы адсорбента от равновесной концентрации растворов FeCl_3 : 8В-НТ МИП (3М HNO_3) (1), 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) (2), 8В-НТ МАП (3М HNO_3 + 0.5М KOH) (3).

Уравнение Фрейндлиха имеет вид:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \quad (5)$$

где K и n – константы, для нахождения которых экспериментальные данные представляют в координатах линеаризованной изотермы:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C. \quad (6)$$

В нашем случае при расчетах величины C и x/m брали в миллимолях на литр и миллимолях на грамм соответственно.

Для нахождения величин предельной адсорбции Γ_∞ и констант адсорбционного равновесия k в рамках теории адсорбции Ленгмюра используют линеаризованный вид изотермы адсорбции:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty k} + \frac{1}{\Gamma_\infty} C. \quad (9)$$

Линеаризованные экспериментальные зависимости в координатах Фрейндлиха и Ленгмюра приведены на рис. 7, 8. Найденные константы изотерм адсорбции приведены в табл. 2. Анализ полученных результатов показывает, что в исследованном концентрационном интервале для всех ПС экспериментальные результаты достаточно хорошо описываются как в рамках эмпирической изотермы Фрейндлиха, так и в рамках теории монослойной адсорбции Ленгмюра. Сопоставление найденных из экспериментальных данных констант, входящих в уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра, показывает, что все они изменяются в соответствии с изменениями в структуре порового пространства ПС и в согласии с закономерностями изменений самих величин адсорбции. Адсорбция железа на ПС происходит преимущественно с образованием моно-

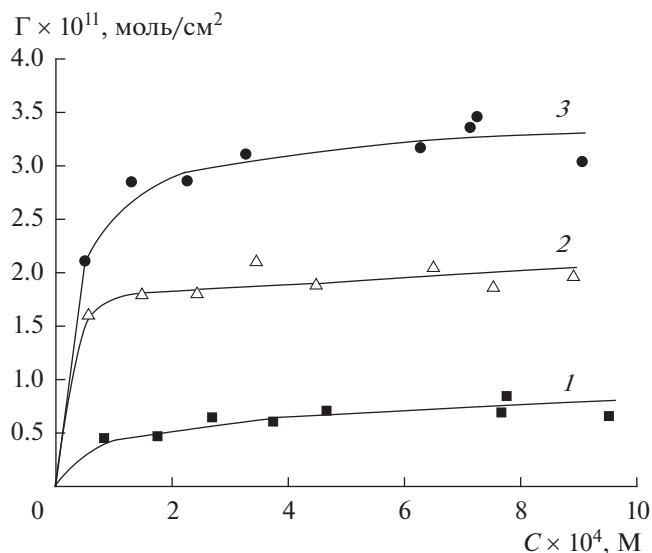


Рис. 5. Зависимости адсорбции ионов железа в расчете на единицу поверхности адсорбента от равновесной концентрации растворов FeCl_3 : 1 – 8В-НТ МИП (3М HNO_3), 2 – 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3), 3 – 8В-НТ МАП (3М HNO_3 + 0.5М КОН).

слоя адсорбата, подтверждается найденными величинами предельной адсорбции Γ_∞ , которые возрастают с увеличением размеров поровых каналов, оставаясь при этом на 1–2 порядка меньше, чем максимально возможные значения величин адсорбции противоионов на кремнеземной поверхности ($7.6\text{--}10 \times 10^{-10}$ моль/см²), которые определяются количеством силанольных групп (4.6–6 групп на 1 нм²) [14–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование структурных и адсорбционных свойств микро- и макропористых стекол, изготовленных из натриевоборосиликатного стекла 8В-НТ. Установлено, что термообработка микропористого стекла при 750°C приводит к уменьшению объемной пористости и удельной поверхности образца, а также к росту среднего радиуса пор от 1.3 (микропористое стекло, не подвергавшееся термообработке) до 3.1 нм вследствие исчезновения наиболее тонких пор. Измерения адсорбции ионов железа на порошках микро- и макропористых стекол из растворов FeCl_3 с исходной концентрацией $1\text{--}10 \times 10^{-4}$ М при постоянном значении рН = 3.0 ± 0.1 показали, что

Таблица 2. Константы изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра для исследованных пористых стекол

Пористое стекло	$K,$ моль ^(1-1/n) Л ^{1/n} Г ⁻¹	1/n	k, л/моль	$\Gamma_\infty,$ моль/см ²
8В-НТ МИП (3М HNO_3)	1.6×10^{-5}	0.22	1.6×10^4	7.7×10^{-12}
8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3)	1.1×10^{-5}	0.07	7.6×10^4	2.0×10^{-11}
8В-НТ МАП (3М HNO_3 + 0.5М КОН)	3.5×10^{-5}	0.14	4.5×10^4	3.3×10^{-11}

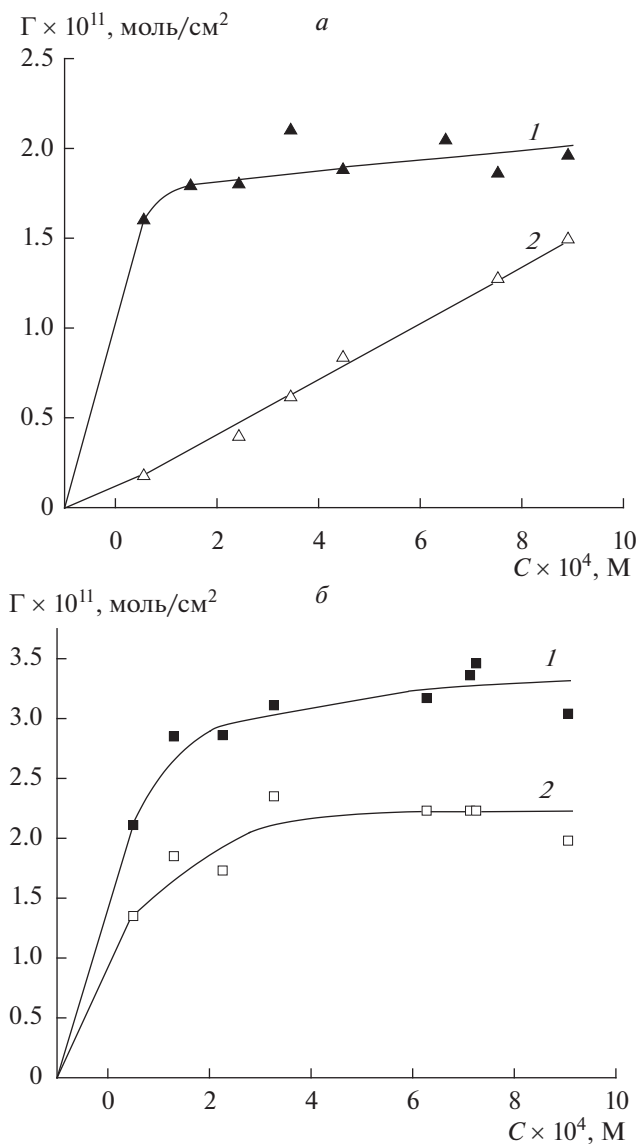


Рис. 6. Зависимости адсорбции ионов железа в расчете на единицу поверхности адсорбента от равновесной концентрации растворов FeCl_3 . 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3), равновесные значения (1); 8В-НТ-750 МИП (3М HNO_3) (2), после отмывки поверхности (а); 8В-НТ МАП (3М $\text{HNO}_3 + 0.5\text{М KOH}$), равновесные значения (1), 8В-НТ МАП (3М $\text{HNO}_3 + 0.5\text{М KOH}$), после отмывки поверхности (2) (б).

величины адсорбции, при прочих равных условиях, определяются структурными параметрами ПС – объемной пористостью и размерами поровых каналов. Анализ полученных результатов в рамках представлений Фрейндлиха и Ленгмюра показал, что оба типа изотерм удовлетворительно описывают экспериментальные данные и что ад-

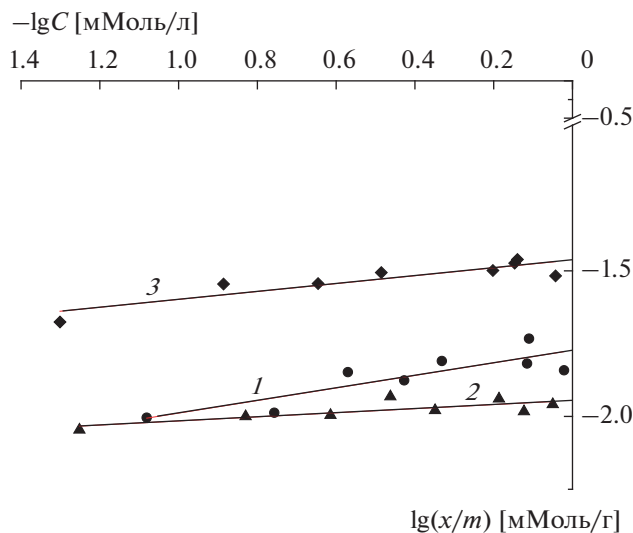


Рис. 7. Линеаризованные изотермы Фрейндлиха: 8В-НТ МИП (3М HNO₃) (1), 8В-НТ-750 МИП (3М HNO₃) (2), 8В-НТ МАП (3М HNO₃ + 0.5М КОН) (3).

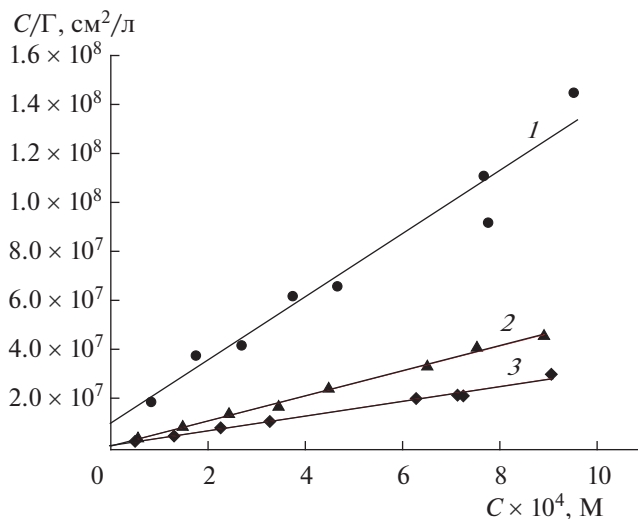


Рис. 8. Линеаризованные изотермы Ленгмюра: 8В-НТ МИП (3М HNO₃) (1), 8В-НТ-750 МИП (3М HNO₃) (2), 8В-НТ МАП (3М HNO₃ + 0.5М КОН) (3).

сорбция преимущественно является монослойной, о чем свидетельствуют найденные величины ленгмюровской предельной адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 17-03-01011а (в части изучения микро- и макропористых стекол) и 18-03-01206а (в части изучения характеристик термообработанного микропористого стекла). Образцы двухфазных и пори-

стых стекол изготовлены в ИХС РАН в рамках госзадания (тема № 0097-2019-0015). Авторы благодарят И.Н. Анфимову за помощь в получении образцов двухфазных и микропористых стекол.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии” и “Методы анализа состава вещества”, “Криогенный отдел”, а также Центра коллективного пользования ИХС РАН “Исследование наночастиц, наноструктур, нанокомпозитов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gongming Qian, Maolin Li, Fei Wang, Xinggang Liu.* Removal of Fe^{3+} from Aqueous Solution by Natural Apatite // *J. Surface Eng. Materials and Advanced Technology.* 2014. V. 4. P. 14–20.
2. *Enke D., Janowski F., Schwieger W.* Porous glasses in the 21st century – a short review // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2003. V. 60. P. 19–30.
3. *Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В.* Формирование микро- и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочно-боросиликатного стекла // *Физ. и хим. стекла.* 2014. Т. 40. № 3. С. 508–513.
4. *Крейсберг В.А., Ракчеев В.П., Антропова Т.В.* Соотношение микро- и мезопористой подструктур при удалении коллоидного кремнезема из пористых стекол в процессе щелочной обработки // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 2. С. 179–188.
5. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2014. V. 190. № 1. P. 128–138.
6. *Кузнецова А.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В.* Адсорбция ионов железа(III) на макропористом стекле // *Физ. и хим. стекла.* 2018. Т. 44. № 1. С. 61–69.
7. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.* Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Crystalline Solids.* 2014. V. 401. P. 139–141.
8. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* Структурные параметры мембран из пористого стекла в растворах электролитов, содержащих однозарядные (Na^+ , K^+) и трехзарядные (Fe^{3+}) катионы // *Физ. и хим. стекла.* 2018. Т. 44. № 4. С. 346–360.
9. *Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н.* Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // *Физ. и хим. стекла.* 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.
10. *Жданов С.П.* Пористые стекла и их структура // *Wiss.Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe.* 1987. Bd. 36. H. 5/6. S. 817–830.
11. *Пыхтеев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н.* Гидролиз аквакомплексов железа(III) // *Журн. прикл. химии.* 1999. Т. 72. № 1. С. 11–19.
12. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П.* Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. С. 8–16.
13. *Lyklema J.* Fundamentals of interface and colloid science. Vol. II. Solid – liquid interfaces. N San Diego: Academic Press, 2001.
14. *Armistead C.G., Tyler A.J.M., Hambleton F.H., Mitchell S.A., Hockey J.A.* The Surface Hydroxylation of Silica // *J. Phys. Chem.* 1969. V. 73. № 11. P. 3947–3953.
15. *Drzymala J., Leckie J.O., Laskowski J.* Surface dissociation constants for solid–aqueous solution systems // *Colloid Polymer Sci.* 1979. V. 257. № 7. P. 768–772.
16. *Hiemstra T., De Wit J.C.M., van Riemsdijk W.H.* Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides // *J. Colloid Interface Sci.* 1989. V. 133. № 1. P. 105–117.
17. *Zhuravlev L.T.* The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2000. V. 173. P. 1–38.