

СТАТИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ La(III), Ce(III), U(VI) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ КОМПОЗИТОМ Al₂O₃||C

© 2023 г. Е. В. Поляков*, И. В. Волков, В. Н. Красильников, А. А. Иошин

*Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022, после доработки 19.10.2022, принята к публикации 26.10.2022

Исследованы сорбционные свойства нового композита Al₂O₃||C. Особенностью его макроскопической морфологии и структуры является сформированное в инертной атмосфере аморфное состояние оксида алюминия в химическом контакте с поверхностью графеноподобного углерода. Это определяет высокую химическую активность в водной среде композита на основе оксида алюминия (ОАК), сравнимую с активностью α-Al₂O₃ или гиббсита Al(OH)₃. Сорбционные свойства полученного композита по отношению к ионам La(III), Ce(III), U(VI) описаны в рамках модели поверхностного комплексообразования. Совпадение вычисленных из сорбционного эксперимента и литературных данных по величинам первой константы гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) доказывает адекватность выбранной сорбционной модели. Из модельного описания следует, что сорбционная активность композита вызвана более высокой константой (K_{1a}) кислотной диссоциации –OH₂⁺_{surf}-групп ($pK_{1a} = 3.9$) поверхности аморфного ОАК и сортовыми коэффициентами распределения отдельных гидроксокомплексов исследованных катионов. Сорбция ионов композитом в растворе гуминовых кислот (ГК) полностью определяется параллельно протекающей реакцией конкурентной сорбции протонированных анионов ГК поверхностью аморфного ОАК в диапазоне концентрации ГК 10–200 мг/л. Al₂O₃||C является эффективным сорбентом микроколичеств La(III), Ce(III), U(VI), их химических аналогов, а также гуминовой кислоты в природных и технологических растворах с низким солевым фоном.

Ключевые слова: Al₂O₃||C, композит, Al(III) оксиды, ионы La(III), Ce(III), U(VI), сорбция, статика, кинетика, гуминовые кислоты.

DOI: 10.31857/S0033831123010100, **EDN:** OHQPIA

ВВЕДЕНИЕ

Наличие тяжелых металлов и радионуклидов в загрязненных водах является экологической проблемой в связи с их высокой и долгосрочной токсичностью. Примеси радиоактивных элементов в промышленных сточных водах наносят непоправимый ущерб почве, растениям и животным. Для решения этой проблемы привлекают новые и все более совершенные методы очистки сточных вод, что требует дополнительных финансовых затрат. Сорбционные методы являются наиболее удобными при удалении тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред. Они применимы в широком диапазоне кислотности и при достаточно низких концентрациях элементов-загрязнителей. Обзор литератур-

ных данных по свойствам полученных в последнее десятилетие неорганических наноматериалов показывает стремление к созданию экономичных и экологически приемлемых материалов для удаления ионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных объектов природной среды с высоким коэффициентом распределения. Это наноматериалы и композиты из оксидов железа, марганца, цинка, титана в виде частиц разной формы, углеродные наноструктуры с сильно развитой поверхностью, оксидно-углеродные нанокompозиты, а также полимерные органические наноадсорбенты. Отмечен интерес к использованию композитных сорбентов, полученных обработкой наночастиц диоксида титана растворами гуминовых кислот в целях увеличения разнообразия функциональных групп на его

поверхности. В качестве существенного недостатка нанодисперсных сорбентов авторы работы [1] выделяют нестабильность таких материалов, их стремление к агрегированию, коагуляции с потерей преимуществ по удельной поверхности и активности. Применение наночастиц в качестве фильтрующей среды ставит очень высокие требования к аппаратурно-технологическому оформлению сорбционного процесса как в статике, так и при динамическом режиме сорбции. Поэтому развитие неорганических сорбционных приложений всегда связывают с созданием гранулированных материалов, которое позволяет сочетать сорбционную специфичность с улучшенными гидродинамическими и диффузионными характеристиками материалов [2]. Несмотря на интенсивный поиск новых сорбционных материалов, основные тенденции в развитии неорганических сорбентов говорят о существовании устойчивого научного и технологического интереса к четырем основным группам адсорбционных материалов. Среди них активированный уголь, цеолиты, силикагели и оксид алюминия [3]. Оксид/гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами, что позволяет применять его для выделения из растворов как катионов, так и анионов. Высокие значения удельной поверхности и сродства к ионам As(III/V), P(V), Se(IV/VI), F⁻, U(VI), низкая цена и простота применения делает оксид алюминия одним из привлекательных сорбентов в своем классе для выделения вредных элементов из воды [4], а также иммобилизации делящихся материалов для последующей долговременной выдержки [5]. В обзоре [6] изложены результаты исследования сорбентов на основе нанодисперсных форм оксида алюминия, оценен потенциал и перспективы их использования для очистки воды от различных загрязнителей, приведена информация о составе, условиях синтеза сорбентов и механизмах сорбции большой группы катионов и анионов. Причем авторы работы [6] акцентируют внимание на отсутствии в настоящее время обобщающих представлений о реакционной способности существующих наноразмерных форм оксида алюминия. Свежие примеры применения и исследования нанодисперсного оксида алюминия в качестве сорбента можно найти в работах [7–10]. Активированный уголь, известный как универсальный адсорбент газов [11], по настоящее время используют в качестве структурного мотива ряда

нанодисперсных сорбентов для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов: Cr(VI), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Eu(III), Cm(III), U(VI) и др. [12–17]. С появлением технологически доступных способов синтеза ультрадисперсных графеноподобных форм углерода возникло стремление объединить положительные свойства оксида алюминия и углерода в одном материале условного состава Al₂O₃||C [18–20]. В сравнении с нанодисперсным оксидом алюминия оксидно-углеродные нанокompозиты могут иметь микронные размеры зерна и лучшие фильтрационные характеристики при сохранении сорбционной активности к ионам токсичных и радиоактивных элементов в водных растворах. Вместе с тем, синтез таких материалов обычно представляет собой длительный многостадийный процесс, неблагоприятный для крупномасштабного производства. В работах [21, 22] нами представлен новый способ синтеза композитного материалов Al₂O₃||C, преимуществами которого являются технологическая простота, экономичность и возможность масштабирования. Сорбционные характеристики таких нанокompозитов по отношению к ионам лантанидов и актинидов показали существенные преимущества в сравнении с ранее синтезированными оксидными и углеродными сорбентами [18–20].

Описание механизмов сорбции гидратированных оксидов/гидроксидов алюминия на молекулярном уровне основано на представлениях о поверхностной протолитической диссоциации связанных с металл-оксидной решеткой молекул воды и совместном участии двух фундаментальных механизмов в межфазном распределении сорбируемых ионов: гетерогенного ионообменного взаимодействия и поверхностного комплексообразования ол-, оксо-, гидроксо- и гидроксониевых групп с отдельными ионно-молекулярными формами сорбата [23–30]. Адсорбционное поведение оксидов/гидроксидов алюминия носит сложный характер, зависит от поверхностных характеристик адсорбента, состава и ионной силы электролита, а также физико-химических форм состояния сорбируемых ионов [31]. Применение экспериментальных методов сорбции совместно с термодинамическим и квантово-химическим моделированием взаимодействий катионов сорбата с гидроксильной поверхностью оксида алюминия позволило детализировать информацию о равновесных механизмах сорбции отдельных

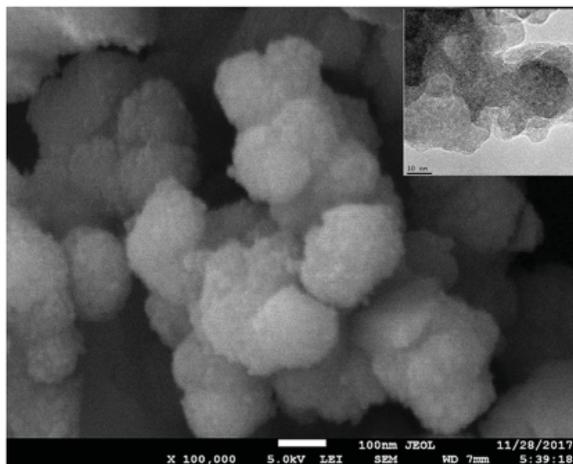


Рис. 1. СЭМ-изображение морфологии образца композита $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$, синтезированного нагреванием прекурсора в атмосфере гелия при 700°C . На вставке показан фрагмент ПЭМ-изображения наночастиц композита, цена деления 10 нм.

химических форм катионов поверхностью Al_2O_3 и вероятных способах координации сорбированных гидратированных катионов с гидроксильным окружением поверхности оксигидратной матрицы. Расчетными методами показано, что с энергетической точки зрения более вероятно адсорбция внутрисферных комплексов катионов в сравнении с внешнесферными. Установлено изменение кратности связи катион–кислород в присутствии катионов-конкурентов, степень их воздействия на состав сорбционных комплексов $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$ [32–36]. В отличие от индивидуальных оксидных и углеродных фаз, сведения о механизмах проявления сорбционной активности композитов $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ немногочисленны и касаются лишь композитов с углеродом в форме окисленного графена и углеродных нанотрубок [19, 37, 38]. Поскольку именно композиты обладают повышенной сорбционной активностью, представляло интерес установить элементы механизма, которые могут являться причинами повышения химической активности синтезированных нами оксидно-углеродных сорбентов [22].

Целью исследования являлось получение экспериментальных данных, характеризующих статику и кинетику сорбционного поведения оксидно-углеродного сорбента $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ по отношению к катионам $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{La}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$ и установление с их помощью элементов механизма сорбции катионов поверхностными функциональными группами

композита. Дополнительный практический интерес представляла оценка влияния гуминовых кислот, как возможных естественных примесей в очищаемой воде, на механизм и равновесные характеристики сорбции выбранных лантаноидов и актиноидов нано-композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сорбента. Синтез композита $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ проводили термическим разложением прекурсора, который получали термообработкой раствора нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в этиленгликоле [21, 22]. Образовавшийся гомогенный раствор нагревали при 120°C до образования объемной вязкой массы и далее белого порошка (прекурсора). Композит общего состава $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ получали нагревом прекурсора в атмосфере гелия при 700°C в течение 1 ч. Согласно данным элементного и термогравиметрического анализа, полученный композит содержит 23.6 мас% свободного углерода. Анализ порошка композита $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$ методом сканирующей электронной микроскопии показал, что он состоит из сферических агрегатов с размером 100–150 нм (рис. 1). По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, эти агрегаты собраны из однородных частиц без выраженных границ раздела фаз (рис. 1, вставка).

Сорбционные эксперименты. Статику и кинетику сорбции ионов $\text{La}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$ проводили с образцами рентгеноаморфного композита, нагретого в атмосфере гелия до 700°C в течение 1 ч. Подготовленный таким образом материал имел удельную поверхность (по данным адсорбции азота) $90.0 \text{ м}^2/\text{г}$. Сорбционную активность синтезированного материала исследовали методом ограниченного объема по отношению к ионам $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{La}(\text{III})$, $\text{U}(\text{VI})$, химические свойства которых позволяли имитировать условия выделения микроколичеств ионов актиноидов в радиоактивных технологических и природных растворах низкой активности. Рабочие растворы готовили из реактивов квалификации ос.ч. $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, использовали аналитически чистую азотную кислоту. Деионизированную воду получали на установке Millipore Simplicity. Электролитом служил раствор 0.01 М аналитически чистого NaCl . Исходные концентрации $\text{La}(\text{III})$ и $\text{Ce}(\text{III})$ составля-

ли 0.015 ммоль/л, U(VI) – 0.001 ммоль/л. Растворы с сорбентом $Al_2O_3||C$ массой 50 мг выдерживали в пробирках из полиэтилена высокого давления емкостью 75 мл в течение заданного времени при периодическом перемешивании. Кинетику сорбции исследовали в пробирках с одинаковым составом раствора и концентрацией сорбента. Через заданные промежутки времени сорбент и электролит разделяли фильтрацией, осадок на беззольных фильтрах с сорбентом высушивали, сжигали в муфельной печи на воздухе, остатки растворяли в 0.1 М HNO_3 . Затем измеряли содержание исследуемого катиона в фильтрах и в полученных от растворения сорбента растворах. Третью серию растворов получали после десорбции катионов сорбата со стенок пробирок 5 М HCl . Эта серия характеризовала возможный побочный процесс сорбции катиона стенками пробирки. Таким образом, контролировали баланс массы определяемого катиона в каждой серии экспериментов. Статика сорбции отличалась от кинетических экспериментов тем, что каждый раствор в серии выдерживали 4–5 сут при перемешивании в закрытых пробирках, исключавших испарение электролита. Далее сорбент отделяли с помощью бумажного фильтра и промывали дистиллированной водой. Температуру растворов поддерживали на уровне 23°C с помощью термостата. Беззольные фильтры с сорбентом высушивали, сжигали в муфельной печи на воздухе, остатки растворяли в 0.1 М HNO_3 . Возможные потери микроэлементов контролировали в смывах со стенок полиэтиленовых пробирок раствором 5 М HCl . В полученных растворах, а также в фильтрах измеряли концентрацию (X , мг/л) La(III), Ce(III) и U(VI) с помощью масс-спектрометра Elan 9000 (Perkin Elmer). Концентрацию Al(III) в растворах (C , мг/л) измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Optima 8000, Perkin Elmer). Полученные модельные изотермы сорбции микроэлементов анализировали как функцию pH, концентрации сорбента (отношения массы сорбента к объему раствора) и концентрации гуминовых кислот (ГК) в растворе. ГК готовили путем растворения навески реактива (Sigma-Aldrich [39]) в щелочном растворе фонового электролита с последующей нейтрализацией гомогенного раствора до заданного значения pH. Для корректного описания сорбционных равновесий мы предварительно установили из кинетических

экспериментов время, необходимое для достижения эмпирического равновесия и параметры формальной кинетики растворения композита $Al_2O_3||C$ (рис. 2, 3).

Термодинамическое моделирование. Экспериментальные данные в виде зависимости общего коэффициента распределения (K_d) катиона от показателей состава раствора сравнивали с результатами термодинамического моделирования (программа HSC Chemistry v. 8, MathCad v.15) растворимости отдельных фаз $Al_2O_3-Al(OH)_3-AlOOH$, полей преобладания отдельных комплексных ионов в координатах C/C_0-pH с учетом табулированных термодинамических данных, рис. 4 [40, 41]. Сорбционные равновесия с участием композита зависят от химической устойчивости составляющих его фаз оксидов/гидроксидов Al(III). Чтобы установить закон распределения, сорбционное сродство и емкость композита $Al_2O_3||C$ к отдельным ионам La(III), Ce(III) и U(VI), были получены изотермы сорбции в области pH, в которой растворимостью композита можно пренебречь ($C/C_0 \approx 0$), рис. 4, 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из сравнения экспериментальной растворимости композита по ионам Al(III) с термодинамической растворимостью известных фаз оксидов и гидроксидов алюминия видно, что растворимость исследуемого рентгеноаморфного композита по ионам Al(III) наиболее близка к $\alpha-Al_2O_3$ и аморфному $Al(OH)_3$ (рис. 4). Это не противоречит полученным ранее данным КР-спектроскопии композита [21]. Особенности кинетики сорбции микроэлементов композитом в условиях химической растворимости оксида алюминия (рис. 2) показывают, что процесс установления равновесия в растворе протекает в две стадии. На первой стадии (отмечено замкнутой линией на рис. 2, время контакта – менее 1500 мин) растворение оксида сопровождается сильным изменением pH раствора из-за перехода в раствор ионов Al(III) и некоторой десорбции первоначально сорбированных ионов La(III), Ce(III). На второй стадии (время контакта – более 1500 мин) растворение прекращается, устанавливается постоянное значение pH (5.5–5.9) и скорость переноса ионов La(III), Ce(III), U(VI) в композит следует закону формаль-

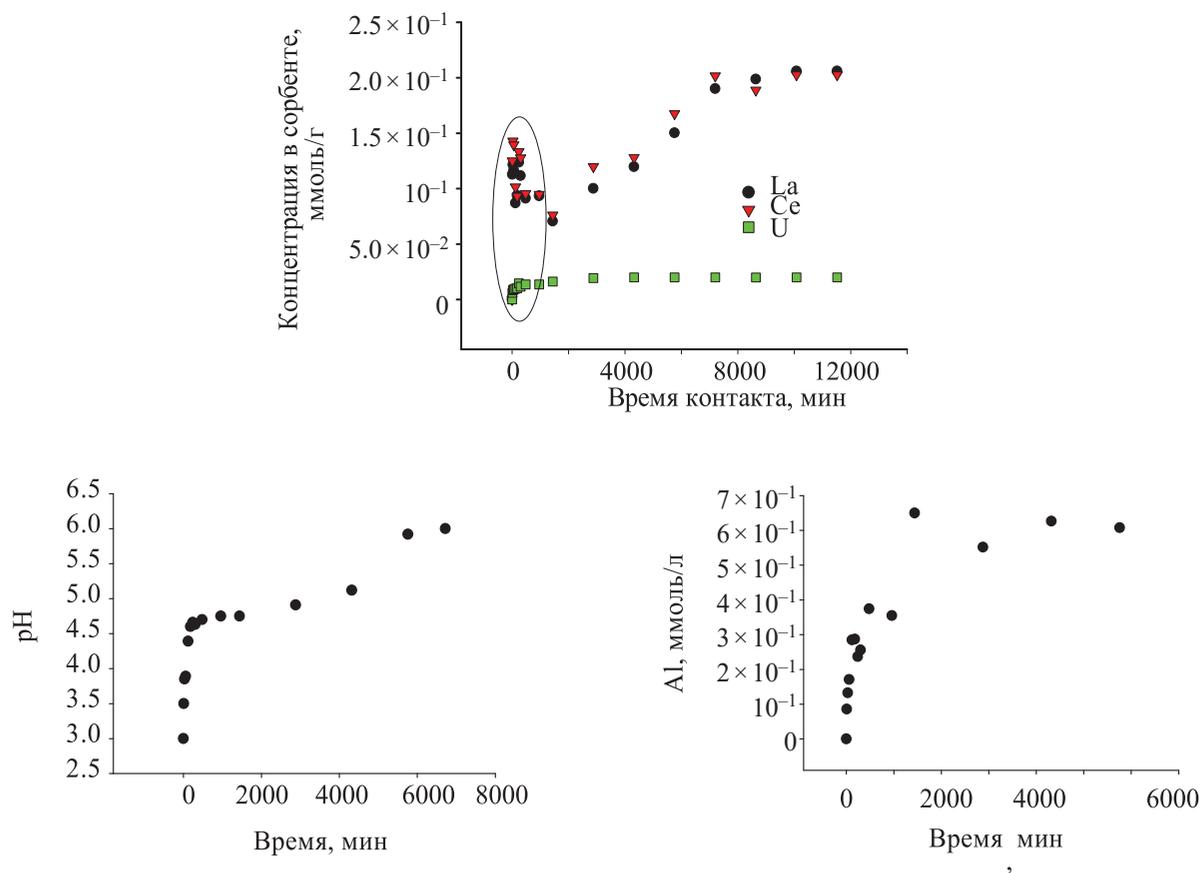


Рис. 2. Зависимость сорбции La(III), Ce(III), U(VI) из раствора NaNO_3 композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ от времени контакта фаз. Для сравнения приведено изменение кислотности и концентрации Al(III) в растворе в процессе сорбции (pH 3–6). Масса сорбента 50 мг, объем раствора 60 мл, $T = 23^\circ\text{C}$. Выделена область концентрации, связанная с частичным растворением сорбента в начальный момент времени.

ной кинетики необратимой реакции 1-го порядка по ионам сорбата, рис. 3. Найденные для ионов La(III), Ce(III) коэффициенты скорости сорбции почти на порядок ниже скорости накопления ионов U(VI) в композите и скорости выделения ионов Al(III) в раствор за счет растворения оксидного компонента композита. Полученные данные были использованы для учета ограниченной растворимости композита, т.е. изменения его массы в равновесном растворе, при интерпретации данных по кинетике и равновесной статике сорбции катионов в области pH < 6.

Стадийный характер сорбции проявляется в форме изотерм $S([m])$, ($S = 1 - X/X_0$), где X , X_0 – равновесная и начальная концентрации (моль/л) сорбируемого катиона, в условиях переменного отношения массы композита к объему раствора $[m]$. Экспериментальные изотермы $[S/(1 - S)] - [m]$ имеют нелинейный характер (рис. 6). Появление перегиба на изотермах этого типа связывают с отсутстви-

ем кинетического равновесия между отдельными химическими формами катиона сорбата в процессе установления общего сорбционного равновесия [25]. Кинетический анализ такого механизма при наличии различных независимых маршрутов переноса микрокомпонента из раствора в сорбент показал [42], что перегибы на изотермах статике и кинетики сорбции вызваны установлением квазистационарного состояния в таких системах за счет сочетания быстрых и медленных химических реакций по отдельным сорбционным маршрутам. Причиной появления квазистационарного состояния в процессе сорбции может быть также изменение pH раствора в результате ограниченного по времени химического или коллоидно-химического растворения сорбента (оксида алюминия), а также замедленное восстановление концентрации сорбционных комплексов при обновлении поверхности сорбента [43]. Изменение pH действительно наблю-

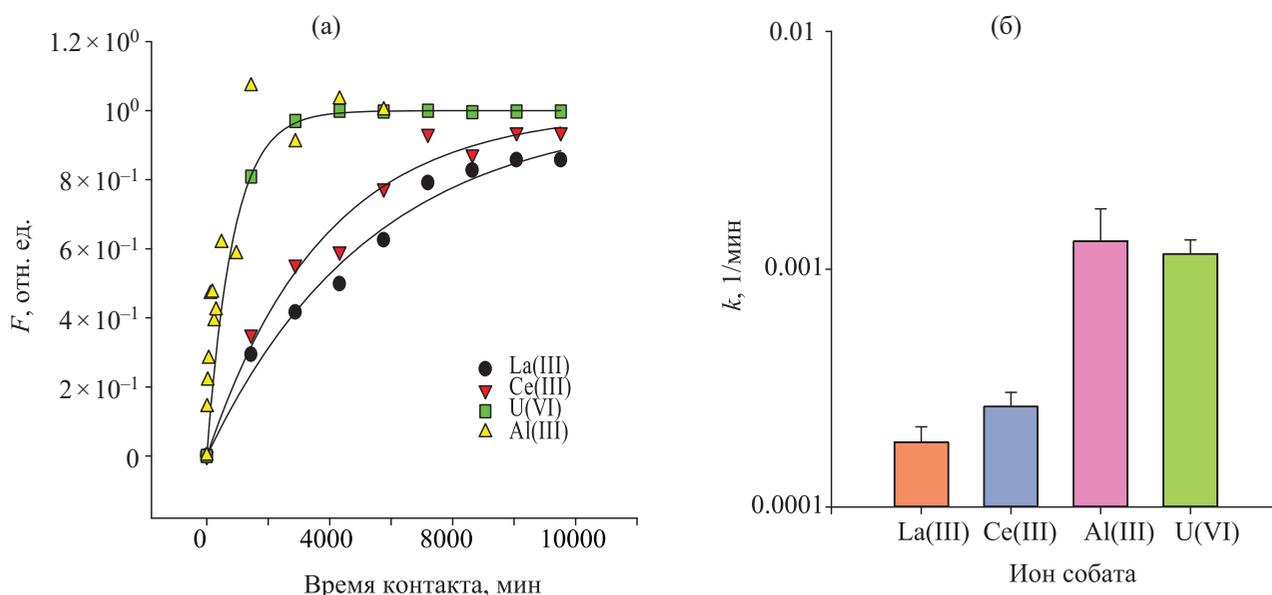


Рис. 3. (а) – сорбция катионов в координатах реакции псевдо-первого порядка (F – степень превращения при времени контакта $t > 1500$ мин, линии – результат аппроксимации); (б) – коэффициент k , характеризующий скорость сорбции La(III), Ce(III), U(VI) или растворения композита $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ [по ионам Al(III)] в сопоставимых условиях статики сорбции. Масса сорбента 50 мг, объем раствора 60 мл. Начальная концентрация компонентов (моль/л): La(III), Ce(III) 1.5×10^{-5} , U(VI) 1.0×10^{-6} , Al(III) 1.20×10^{-3} ; pH 5.5–6.0; $T = 23^\circ\text{C}$.

дается в процессе сорбции в исследуемой системе (рис. 6, а). Чтобы учесть связанное с ним изменением массы сорбента при построении зависимости общего коэффициента распределения (K_d), сорбционной емкости композита (E , ммоль/г) от $[m]$ и других параметров состава раствора и сорбента, мы использовали эмпирическую зависимость (C/C_0 –pH), где C , C_0 – текущая и равновесная концентрации

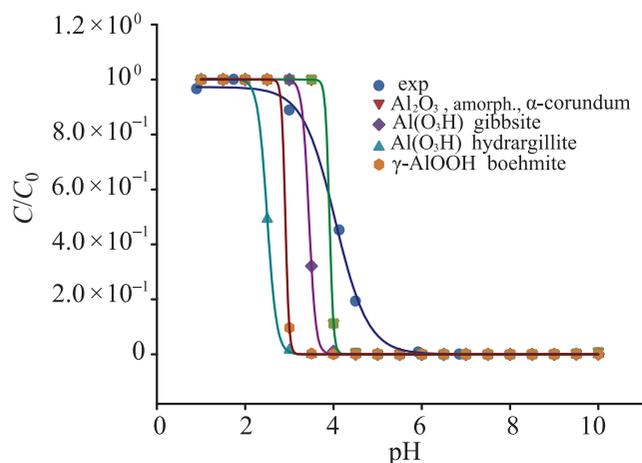


Рис. 4. Диаграмма растворимости оксидов и гидроксидов Al(III) в условиях сорбционного эксперимента, по данным термодинамического моделирования. Точки – данные эксперимента; C , C_0 – текущая и максимальная равновесные концентрации ионов Al(III) в растворе (мг/л), масса композита $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ $m = 50$ мг, объем раствора $v = 60$ мл, $T = 23^\circ\text{C}$ [40, 41].

ионов Al(III) в растворе (мг/л), рис. 4. Вычисление истинного равновесного отношения массы композита (m^*) к объему раствора (v), $[m]^* = m^*/v = [m](1 - C/C_0)$, проводили с использованием экспериментально найденной кривой растворимости C/C_0 –pH. Полученные с учетом растворимости композита изотермы сорбции (рис. 6, б) показывают, что в выбранном диапазоне $[m]^*$ и pH межфазное распределение каждого из катионов подчиняется закону Генри, K_d не зависит от $[m]^*$, и форма изотерм соответствует модели Ленгмюра для энергетически однородного сорбента (рис. 5). Различие в начальной концентрации La(III), Ce(III) и U(VI) объясняет некоторый рост K_d при уменьшении массы сорбента в диапазоне $[m]^* < 10^{-4}$ г/мл (рис. 6). Для более детального описания сорбционных равновесий в системах композит $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ –катионы La(III), Ce(III), U(VI) мы использовали область концентраций микроэлементов (рис. 5), для которой выполнялся закон Генри ($X \leq 1.5 \times 10^{-5}$ моль/л).

Непосредственную информацию о химическом характере взаимодействия ионов La(III), Ce(III) и U(VI) с сорбционными центрами композита $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ содержат данные о влиянии pH на K_d катионов в растворе. Композит состоит из двух сорбционно-активных фаз [17, 44]. Одна из них – нанодисперсный гидратированный оксид α - Al_2O_3

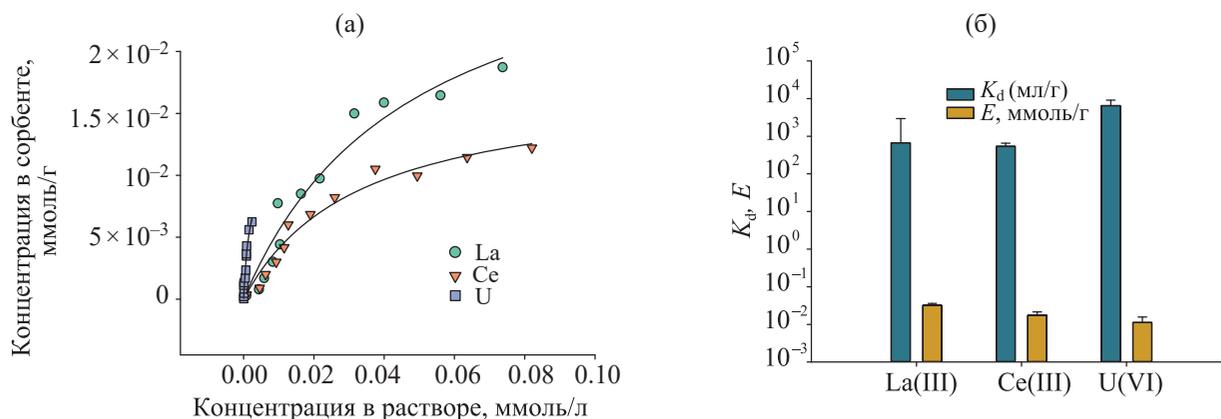


Рис. 5. (а) – изотермы сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$, электролит 0.01 М NaCl, pH 5.0–5.5, $T = 23^\circ\text{C}$. Параметры изотермы Ленгмюра сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ при pH 5.5–5.9, $T = 23^\circ\text{C}$. (б) – K_d , E – коэффициент распределения и сорбционная емкость композита. Пояснения в тексте.

и/или аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$, другая – аморфный графеноподобный углерод. Согласно диаграмме растворимости композита (рис. 4), графеноподобный углерод проявляет свои индивидуальные свойства при $\text{pH} < 3$, где гидроксид алюминия неустойчив и полностью растворяется. На рис. 7 в качестве примера показано изменение состава разносорбирующихся ионов La(III), определяющее форму изотермы K_d –pH сорбции La(III) композитом. Видно, что в области $\text{pH} < 4$ в растворе преобладают ионы La^{3+} и $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ и характерный для их взаимодействия с композитом $K_d \sim 10^{1.5}$ мл/г не зависит от pH. Наблюдаемое поведение характерно для аморфного углерода и родственных графеноподобных углеродных материалов, поверхность которых при $\text{pH} < 4$ имеет

положительный заряд, одноименный с зарядом сорбируемых катионов [45, 46].

Примеры изотерм сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ в зависимости от pH приведены на рис. 7 и 8. Изотермы в логарифмических координатах представляют собой сигмаобразные кривые, переход которых из области низких K_d в область насыщения расположен в диапазоне $\text{pH} 5$ –8, включающем область точки нулевого заряда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [28, 31, 36]. Отметим, что для чистых оксидных фаз область постоянного K_d при $\text{pH} < 4$ отсутствует, поскольку в ней фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$ термодинамически неустойчива (рис. 4).

Анализ полученных изотерм мы выполнили, используя представления о поверхностном комплексеобразовании ионов сорбата с одной или

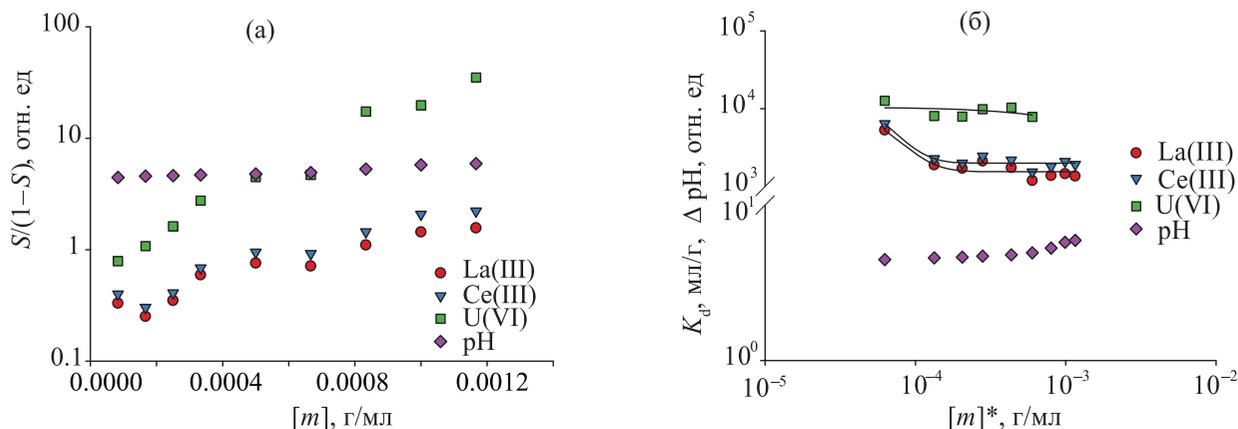


Рис. 6. (а) – изотермы сорбции (S) микроэлементов композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ в зависимости от $[m]$ без учета изменения массы m сорбента ($[m] = m/v$) вследствие его частичного растворения и изменения pH. (б) – изменение K_d сорбции ионов La(III), Ce(III), U(VI) в зависимости от действительного отношения массы m^* композита к объему раствора (v), $[m]^* = m^*/v$. pH 4.5–5.9, $T = 23^\circ\text{C}$.

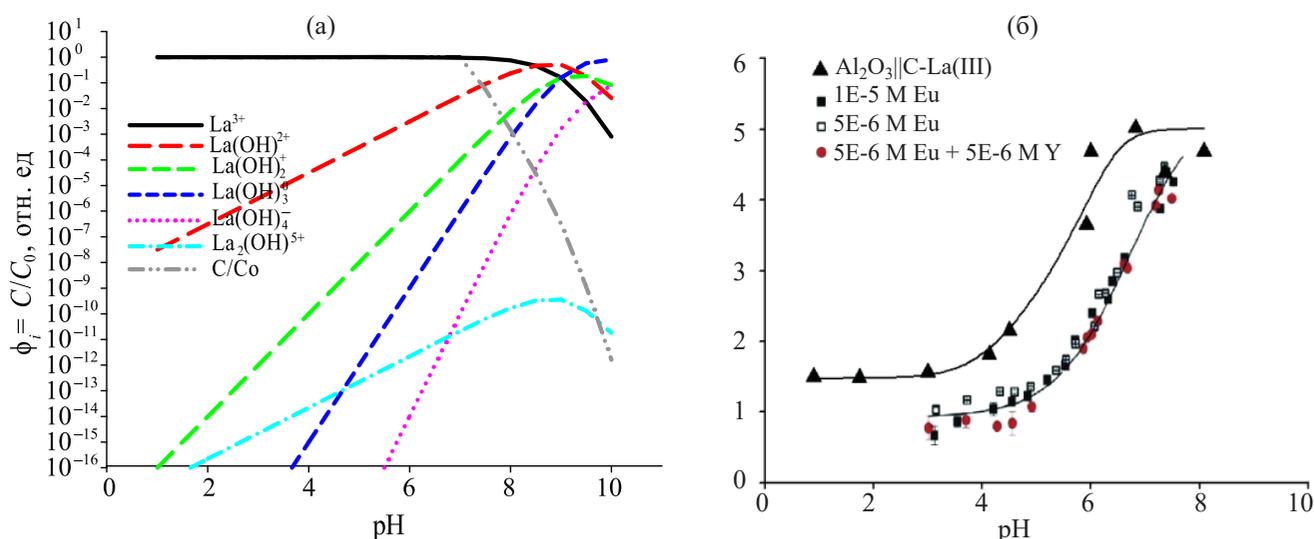


Рис. 7. (а) – диаграмма состояния ионов La(III) в растворе, построенная по термодинамическим данным [41, 47, 48]. (б) – изотермы сорбции микроколичеств ионов La(III) композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$. Отношение массы к объему $[m] = 0.93$ мг/мл, концентрация NaCl 0.01 M, $T = 23^\circ\text{C}$. Время сорбции 4 сут. Линия – результат применения модели (3): сорбируются частицы M^{3+} , $\text{M}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{M}(\text{OH})_2^+$. Для сравнения приведены изотермы [36] сорбции Eu(III), Y(III) осадком $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $[m] = 5$ мг/мл.

двумя типами OH-групп поверхностных молекул воды оксида алюминия [29, 30]. Зависимость поверхностного заряда от pH единообразна для всех кристаллических форм оксида алюминия: в кислой области ниже pH изоэлектрической точки ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 8.4–9.4, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 7.8–9.7 [31, 47]) происходит адсорбция протонов, частичная анионная компенсация поверхностного заряда и параллельно протекает частичное растворение поверхности оксида алюминия. Интерпретация электронного со-

стояния поверхностных атомов гидратированного оксида $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, выполненная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), показывает [38], что присутствие в спектрах $\text{O}1s$ широкой линии, состоящей из пиков при 532.2, 531.6 и 530.7 эВ, можно приписать к состоянию кислорода связей Al-O^- , Al-OH^0 и Al-OH_2^+ молекул химически сорбированной воды [38]. Считается, что химическое взаимодействие гидроксированной поверхности оксида алюминия (плоскости 100,

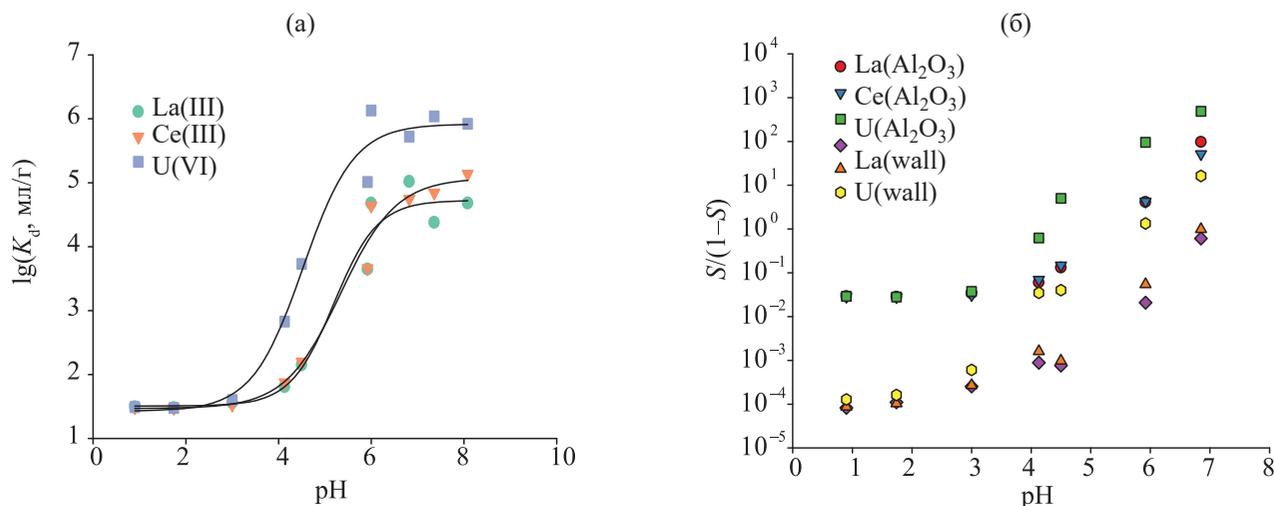
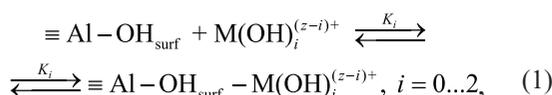


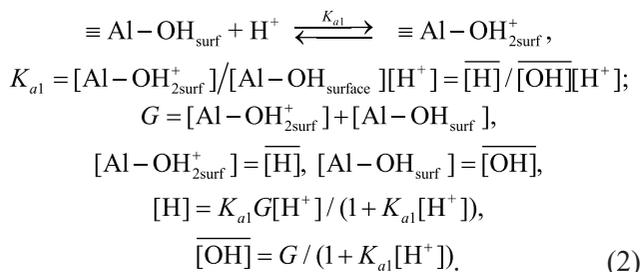
Рис. 8. (а) – зависимость K_d La(III), Ce(III), U(VI) от pH при сорбции композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$. Объем раствора 75 мл, масса сорбента 70 мг, NaCl 0.01 M, $T = 23^\circ\text{C}$. Время сорбции 4 сут. Линии – результат моделирования сорбции по механизму поверхностного комплексобразования с участием ионных частиц в растворе $\text{M}^{(z)}$, $\text{M}(\text{OH})^{(z-1)}$ и $\text{M}(\text{OH})_2^{(z-2)}$, $\text{M} = \text{La(III)}$, Ce(III), U(VI). При вычислении K_d учитывали зависимость растворимости оксида алюминия от pH. (б) – оценка влияния сорбции стенкой реактора (wall) на параметры изотерм сорбции La, Ce, U композитом $\text{Al}_2\text{O}_3||\text{C}$.

110) осуществляется через координацию аквакомплексов ОН-группами. Так, результаты экспериментального анализа и компьютерного моделирования состояния гидроксированной поверхности и механизма взаимодействия гидроксильных групп оксида алюминия на примере взаимодействия с ионами UO_2^{2+} подтверждают, что взаимодействие катионов происходит с одной, или двумя типами ОН-групп путем замещения внутрисферных молекул воды. Наиболее общим [27, 31, 47–49] считается механизм поверхностного комплексообразования с группой Al–ОН по реакции



в которой символ $Al-OH_{surf}$ означает одну или две концевые группы гидроксильных ионов, связанных с атомом алюминия поверхности. В области рН ниже изоэлектрической точки поверхность имеет положительный заряд из-за адсорбции протонов и частичного растворения поверхности оксида алюминия по гетерогенным реакциям (2) [29, 30].

Этой интерпретации мы придерживались при анализе экспериментальных изотерм сорбции La(III), Ce(III), U(VI). Рис. 7, а показывает, что в области рН < 3, в которой оксид алюминия сорбента $Al_2O_3||C$ растворяется нацело, коэффициент распределения сохраняется постоянным за счет неспецифической сорбции аква-ионов поверхностью аморфного графеноподобного углерода [45, 46]. Так как углерод композита, согласно данным КР-спектроскопии [21], не имеет поверхностных протонных групп, способных к обмену, в модели (2) соответствующий коэффициент распределения K_C принят постоянным и не зависящим от рН раствора.



Уравнение для брутто-коэффициента распределения (K_d) реакций сорбции гидроксокомплексов в диапазоне рН 2–8 запишем в виде [25, 42]

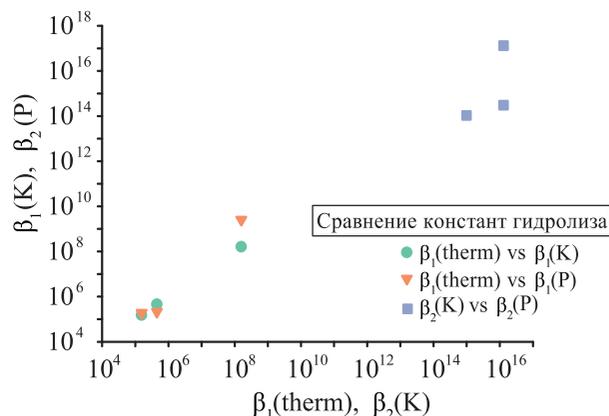


Рис. 9. Сравнение результатов расчета первой константы устойчивости $\beta_1(K)$ гидроксокомплексов La(III), Ce(III), U(VI) по модели и данных литературы [41, 47, 48] ($\beta_1(therm)$). Для сравнения приведены вычисленные значения второй константы гидролиза β_2 из данных по сорбции композитом (K) и стенкой полиэтиленового реактора (P), табл. 1.

$$\begin{aligned} K_d & = \sum_0^2 (K_C + K_i \phi_i) = \\ & = \frac{\sum_0^2 (K_C + K_i \beta_i [OH]^i) G [H^+]}{(\sum \beta_i [OH]^i) (1 + K_h [H^+])}, \quad \beta_0 = 1, \quad (3) \end{aligned}$$

где $[H^+]$ – концентрация водородных ионов в растворе сорбата, G – сорбционная емкость композита $Al_2O_3||C$, K_C – предполагаемый коэффициент распределения аква-ионов микрокомпонента на углероде композита, K_i – сортовые коэффициенты распределения, ϕ_i – мольные доли комплексных ионов сорбата-микрокомпонента в растворе, β_i – константы устойчивости i -го гидроксокомплекса. Общей проблемой регрессионного анализа эмпирических данных в форме рациональных функций является накопление погрешности по результатам косвенных измерений. Это приводит к большим абсолютным погрешностям оцениваемых параметров [50]. Для вычисления коэффициентов при уравнении (3) мы использовали логарифмическое преобразование независимой $X = -\lg[H^+]$ и зависимой $Y = \lg K_d$ переменных для снижения дисперсии оцениваемых коэффициентов нелинейного уравнения [51]. Точечные оценки коэффициентов модели (1)–(3), найденные нелинейным методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1.

Вычисленные параметры сорбции рассматриваемых катионов по модели (2)–(3) позволили ко-

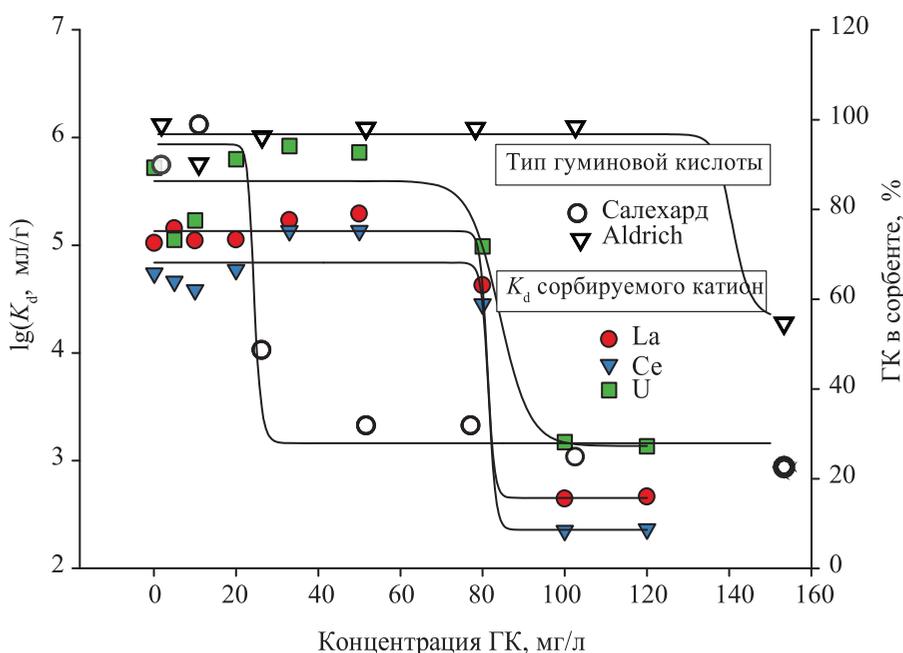


Рис. 10. Изотермы сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом, характеризующие влияние реактивной ГК на сорбцию катионов в диапазоне pH 6–9, $T = 23^\circ\text{C}$. Линии на рисунке показывают тенденцию изменения K_d . Приведены данные по сорбции ГК композитом (%) в зависимости от концентрации ГК в растворе с pH 7.0–8.5, приготовленном из двух источников – природной ГК из района Салехарда [66] и реактива Sigma-Aldrich [39].

личественно описать экспериментальные данные $\lg K_d$ –pH (рис. 8) и получить оценку первых констант устойчивости гидроксокомплексов La(III), Ce(III), U(VI). Они оказались близкими к термодинамическим данным [41, 52, 53], табл. 1 и рис. 9. Совпадение найденных из эксперимента и термодинамических оценок значений тех же величин показало, что модель (1)–(3) адекватно отражает распределение исследуемых ионов в области Ген-

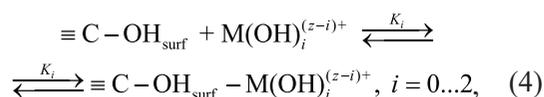
Таблица 1. МНК-оценка параметров уравнения (3), полученная из данных по сорбции La(III), Ce(III), U(VI) композитом $\text{Al}_2\text{O}_3\|\text{C}$ в области pH 1–8, $T = 23^\circ\text{C}$. Размерность всех значений – отн. ед. Пояснения в тексте.

Параметры (3)	La(III)	Ce(III)	U(VI)
K_C	0.88	0.81	0.73
K_1	1.70×10^{-4}	1.90×10^{-4}	450
K_2	2.7×10^3	2.1×10^3	2.9×10^4
G	29.7	29.7	39.0
K_{a1}	2.1×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.6×10^{-4}
$\beta_1(\text{K})$	1.50×10^5	4.50×10^5	1.60×10^8
$\beta_2(\text{K})$	9.90×10^{14}	1.30×10^{16}	1.30×10^{16}
$\beta_1(\text{P})$	1.90×10^5	2.10×10^5	2.60×10^9
$\beta_2(\text{P})$	1.10×10^{14}	3.00×10^{14}	1.30×10^{17}
$\beta_1(\text{therm})$	1.60×10^5	4.50×10^5	1.60×10^8

ри. Изотермы сорбции, приведенные на рис. 6, 8, 9, отражают равновесное состояние исследуемой сорбционной системы [42, 54]. Относительно высокое значение найденной константы K_{a1} кислотной диссоциации поверхностных ($-\text{OH}_{2\text{surf}}^+$ -групп по (2)), $\lg K_{a1} = 3.9$ рК, является, как нам кажется, одной из основных причин высокого значения коэффициента распределения при сорбции ионов La, Ce, U композитом в диапазоне pH 5–8, рис. 8. Вычисленная величина K_{a1} на три порядка меньше значения константы диссоциации корунда ($\lg K_{a1} = 6.85$ [35]) и практически совпадает с константой кислотной диссоциации TiO_2 ($\lg K_{a1} = 3.52$ [35]), что согласуется с высоким сорбционным сродством оксидных групп гидратированного оксида титана [55].

В процессах межфазного распределения микроколичеств гидролизованных ионов изучаемая система всегда погружена в присутствующую межфазную область раствор–стенка реактора [25, 56, 57]. Участие микроэлемента в распределении между раствором и стенкой не только может быть источником искажений при исследовании основного процесса, но и содержит дополнительную информацию о механизмах сорбции. На рис. 8, б приведены данные по сорбции ионов La(III),

Ce(III), U(VI) материалом стенки реактора из полиэтилена высокого давления в условиях эксперимента рис. 8, а. Известно, что полиэтилен в процессе эксплуатации в водных растворах покрыт поверхностными гидроксильными и карбонильными группами (альдегиды, кетоны), молекулами адсорбированной воды [58, 59]. Гидроксильные группы способны проявлять сорбционные свойства по отношению к катионам при pH 2–10 [57]. Поверхностные ($-C-OH_{surf}$) группы полиэтилена взаимодействуют с катионами La(III) и Ce(III) в растворе с образованием хелатных комплексов [60, 61], причем изотермы сорбции [57] имеют вид, подобный полученным нами данным для системы La, Ce, U-композит $Al_2O_3||C$, рис. 8, а, б. Представляя сорбционное взаимодействие с ($-C-OH_{surf}$) группами окисленного полиэтилена в виде



можно сформировать уравнение изотермы сорбции (без учета кислотной диссоциации поверхностных OH-групп):

$$\begin{aligned} S / (1 - S) = M(surf) / Xv = K_d^p [m]^p &= \sum_0^2 (K_i^p \varphi_i) [m]^p = \\ &= \frac{[m]^p \sum_0^2 (K_i^p \beta_i [OH]^i) G^p}{\sum_0^2 \beta_i [OH]^i}, \quad \beta_0 = 1, \quad (5) \end{aligned}$$

где $M(surf)$ – масса микроэлемента, сорбированного поверхностью; X, v – равновесная концентрация микроэлемента в растворе и объем раствора; K_d^p – коэффициент распределения иона микроэлемента между поверхностью полиэтилена и раствором; $[m]^p$ – отношение сорбционной поверхности полиэтилена к объему раствора; G^p – сорбционная емкость поверхности полиэтилена. В табл. 1 приведены значения вычисленных по уравнениям (4)–(5) первой и второй констант гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) из данных по сорбции ионов стенкой полиэтиленового реактора. Как видно из рис. 9, наблюдается согласие в описании сорбционных процессов (1), (4) в обеих исследуемых подсистемах, хотя вклад массопереноса от побочного процесса сорбции катионов стенкой реактора не

превышает единиц процентов от массопереноса между раствором и композитом.

Присутствие в растворе гуминовых кислот (ГК) влияет как на состояние поверхностных сорбционных центров оксидов алюминия, так и на состояние ионов РЗМ, U(VI) в растворе [62–65]. При сравнении результатов сорбции микроэлементов в растворах с низкой и высокой концентрацией ГК можно видеть, что в области концентрации ГК 0–50 мг/л при pH 6–9 K_d не зависит от pH, рис. 10. Причиной этого является способность оксидов алюминия реагировать с непротонированными макромолекулами ГК в области pH ниже изоэлектрической точки оксида (для $\alpha-Al_2O_3$ pH 8.4–9.4).

Способность поверхностных гидроксильных групп композита из оксида алюминия и графена к сорбции ГК приводит к тому, что возникающая в результате этого низкая равновесная концентрация ГК в растворе оказывается недостаточной для образования гуматных комплексов ионами La(III), Ce(III), U(VI) с их последующим взаимодействием с оксидом алюминия. Схожий эффект влияния ГК на коэффициент распределения Eu(III) для оксида алюминия в условиях ~95%-ной сорбции гуминовой кислоты осадком описан в работе [63]. Согласно полученным нами данным (рис. 10), молекулы ГК (Sigma-Aldrich) [39] практически полностью переходят в композит в области pH 7–9 при начальной концентрации менее 100 мг/л. Только при концентрации ГК более 100 мг/л завершается насыщение поверхности композита, и остаточная концентрация ГК в растворе становится достаточной для образования гуматных комплексов ионами La(III), Ce(III), U(VI), что приводит к резкому снижению K_d на более чем два порядка величины. Комплексообразование с участием ГК природного происхождения [66] начинает сказываться при значительно меньших концентрациях – ~10–20 мг/л, рис. 10. Из полученных данных невозможно сделать вывод о том, какой из компонентов композита – оксид алюминия, многослойный графен или обе эти фазы – является источником высокого сродства к анионно-молекулярным формам ГК (согласно полученной нами изотерме, взаимодействие композит–ГК описывается изотермой Ленгмюра и характеризуется высокими значениями K_d и сорбционной емкости в области pH > 7). Ответ на вопрос о причинах и механизме

взаимодействия ГК с композитом $Al_2O_3||C$ нуждается в дальнейших исследованиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы сорбционные свойства композита $Al_2O_3||C$, особенностью макроскопической структуры которого является сформированное в инертной атмосфере аморфное состояние оксида алюминия в графеноподобном углероде. Показано, что исследованный композит демонстрирует высокую химическую активность в водной среде, сравнимую с таковой для $\alpha-Al_2O_3$ или кристаллического $Al(OH)_3$ (гиббсита). Описание сорбционных свойств композита $Al_2O_3||C$ по отношению к ионам La(III), Ce(III), U(VI) проведено в рамках модели поверхностного комплексообразования. Совпадение вычисленных из сорбционного эксперимента и литературных данных по величинам первой константы гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) доказывает адекватность выбранной сорбционной модели. Сорбционная активность композита вызвана более высокими значениями константы (K_{a1}) кислотной диссоциации $-OH_{2\text{surf}}^+$ -групп на его поверхности ($pK_{a1} = 3.9$) и сортовых коэффициентов распределения отдельных гидроксокомплексов сорбируемых катионов металлов. Сорбция катионов La(III), Ce(III), U(VI) композитом в растворе гуминовой кислоты полностью определяется параллельно протекающей реакцией конкурентной сорбции ее протонированных анионов поверхностью аморфного композита $Al_2O_3||C$. Композит является эффективным сорбентом микроколичеств La(III), Ce(III), U(VI), их химических аналогов, а также гуминовых кислот в природных и технологических растворах с низким солевым фоном.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена по планам фундаментальных исследований института, тема НИР № АААА-А19-119031890028-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raya P.Z., Shipley H.J.* // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 9885.
2. *Сенявин М.М.* Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 1–271.
3. *Yang R.T.* Adsorbents: Fundamentals and Applications. Chapter 6: Silica Gel, MCM, and Activated Alumina. Wiley, 2003.
4. *Kumar E., Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M.* // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 241. P. 443.
5. *Kulemin V.V., Krasavina E.P., Gorbacheva M.P., Rumer I.A., Bessonov A.A., Krapukhin V.B., Kulyukhin S.A.* // Radiochemistry. 2021. Vol. 63, N 5. P. 651.
6. *Islam Md.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Mainali B., Angove M.J.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 6853.
7. *Poursani A.S., Nilchi A., Hassani A.H., Shariat M., Nouri J.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 12. P. 2003.
8. *Tabesh S., Davar F., Loghman-Estarki M.R.* // J. Alloys Compd. 2018. Vol. 730. P. 441.
9. *Yu J., Bai H., Wang J., Li Z., Jiao C., Liu Q., Zhanga M., Liu L.* // New J. Chem. 2013. Vol. 37. P. 366.
10. *Huang S., Pang H., Li L., Jiang S., Wen T., Zhuang L., Hu B., Wang X.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 353. P. 157.
11. *Физуровский А.Н.* Очерк развития русского противозага во время империалистической войны 1914–1918 гг. М.: Изд-во АН СССР, 1942.
12. *Wei X., Huang T., Yang J.H., Zhang N., Wang Y., Zhou Z.W.* // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 335. P. 28.
13. *Erto A., Giraldo L., Lancia A., Moreno-Pirajan J.C.* // Water Air Soil Pollut. 2013. Vol. 224, N 1531. P. 1.
14. *Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M.* // J. Adv. Res. 2011. Vol. 2. P. 297.
15. *Salam M.A.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 10. P. 677.
16. *Yamaguchi D., Furukawa K., Takasuga M., Watanabe K.* // Sci. Rep. 2014. Vol. 4, N 6053. P. 1.
17. *Krasil'nikov V.N., Linnikov O.D., Gyrdasova O.I., Rodina I.V., Tyutyunnik A.P., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V.* // Solid State Sci. 2020. Vol. 108. Article 106429.
18. *Yang W., Tang Q., Wei J., Ran Y., Chai L., Wang H.* // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 396. P. 215.
19. *Chen H., Luo J., Wang X., Liang X., Zhao Y., Yang C., Baikenov M.I., Su X.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. Vol. 255. P. 69.
20. *Yao W., Wang X., Liang Y., Yu S., Gu P., Sun Y, Xu C., Chen J., Hayat T., Alsaedi A., Wang X.* // Chem. Eng. 2018. Vol. 332. P. 775.
21. *Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Polyakov E.V., Volkov I.V., Khlebnikov A.N., Tyutyunnik A.P.,*

- Tarakina N.V.* // Inorg. Chem. Commun. 2022. Vol. 138. Article 109313.
22. Поляков Е.В., Красильников В.Н., Волков И.В. Патент РФ № 2774876. Приоритет от 12.08.2021. Опубликовано 23.06.2022. Бюл. № 18.
 23. Kolarik Z. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1962. Vol. 27, N 4. P. 938.
 24. Kolarik Z., Szlaur J. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1963. Vol. 28. P. 2818.
 25. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 1–200.
 26. Adsorption from Aqueous Solutions: Proc. Symp. Held March 24–27, 1980, as a Satellite Symp. to the Meet. of the American Chemical Society Division of Colloid and Surface Chemistry, Houston, Texas / Ed. P.D. Tewari. New York: Plenum, 1980. P. 1–248.
 27. Bolt G.H., De Beodt M.F., Hayes M.H.B., McBride M.B. Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface / Eds M.F. De Beodt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride. Ghent: Springer, 1991.
 28. Kupcik T., Rabung Th., Lützenkirchen J., Finck N., Geckels H., Fanghänel Th. // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 461. P. 215.
 29. Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 63, N 3. P. 480.
 30. Davis J.A., Leckie J.O. // J. Colloid Interface Sci. 1978. Vol. 67, N 1. P. 90.
 31. Kasprzyk-Hordern B. // Adv. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 110. P. 19.
 32. Yoshida T., Yamaguci T., Iida Y., Nakayama Sh. // J. Nucl. Sci. Technol. 2003. Vol. 40, N 9. P. 672.
 33. Moskaleva L.V., Nasluzov V.A., Rosch N. // Langmuir. 2006. Vol. 22. P. 2141.
 34. Tan X., Ren X., Li J., Wang X. // RSC Adv. 2013. Vol. 3, N 42. P. 19551.
 35. Virtanen S., Bok F., Ikeda-Ohno A., Rossberg A., Lützenkirchen J., Rabung T., Lehto J., Huittinen N. // J. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 483. P. 334.
 36. Virtanen S., Meriläinen S., Eibl M., Rabung T., Lehto J., Huittinen N. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 92. P. 71.
 37. Sankaramakrishnan N., Jaiswal M., Verma N. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 235. P. 1.
 38. Zhang L., Li Y., Guo H., Zhang H., Zhang N., Hayat T., Sun Y. // Environ. Pollut. 2019. Vol. 248. P. 332.
 39. Humic Acid, Technical. CAS no. 1415-93-6. Aldrich. Material no. SKU 53680-10G.
 40. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Равновесия растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 276 с.
 41. Kotrly S., Sucha L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. New York: Horwood, 1985.
 42. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных раство-
ра / Под ред. Ю.В. Егорова. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
 43. Roelofs F., Vogelsberger W. // J. Colloid Interface Sci. 2006. Vol. 303. P. 450.
 44. Ramirez-Garcia J.J., Solache-Rios M., Jimenez-Reyes M., Rojas-Hernandez A. // J. Solution Chem. 2003. Vol. 32. P. 879.
 45. Sis H., Birinci M. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2009. Vol. 341. P. 60.
 46. Wu S.F., Yanagisawa K., Nishizawa T. // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 1537.
 47. Huang Sh., Pang H., Li L., Jiang Sh., Wang X. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 3531. P. 157.
 48. Marmier N., Dumonceau J., Fromage F. // J. Contam. Hydrol. 1997. Vol. 26. P. 159.
 49. Tan X., Ren X., Li J., Wang X. // RSC Adv. 2013. Vol. 3. P. 19551.
 50. Janossy L. Theory and Practice of the Evaluation of Measurements. Budapest: Oxford Univ. Press, 1965. 462 p.
 51. Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 177.
 52. Ramirez-Garcia J.J., Solache-Rios M., Jimenez-Reyes M., Rojas-Hernandez A. // J. Solution Chem. 2003. Vol. 32, N 10. P. 879.
 53. Bentouhami E., Bouet G.M., Meullemeestre J., Vierling F., Khan M.A. // C. R. Chim. 2004. Vol. 7, N 5. P. 537.
 54. Polyakov E.V., Egorov Yu.V., Ilves G.N. // Czech. J. Phys. 1999. Vol. 49. Suppl. 1. P. 773.
 55. Василевский В.А., Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Денисова Т.А. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 4. С. 432.
 56. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1964. 647 с.
 57. Benes P., Majer V. Trace Chemistry of Aqueous Solution. Prague: Academia, 1980. 290 p.
 58. Whelton A.J., Dietrich A.M. // Polym. Degrad. Stab. 2009. Vol. 94. P. 1163.
 59. Karlsson K., Smith G.D., Gedde U.W. // Polym. Eng. Sci. 1992. Vol. 32, N 10. P. 649.
 60. Terada S., Ueda N., Kondo K., Takemoto K. // Kobunshi Kagaku. 1972. Vol. 29, N 327. P. 500.
 61. Ogiwara Y., Kubota H. // J. Polym. Sci. Part A1. 1969. Vol. 7, N 8. P. 2087–2095.
 62. Wang X., Li J., Dai S., Hayat T., Alsaedi A., Wang X. // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 273. P. 588.
 63. Wang X., Chen Zh., Tan X., Hayat T., Ahmad B., Dai S., Wang X. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 287. P. 313.
 64. Zhiwei N., Qiaohui F., Wenhua W., Junzheng X., Lei Ch., Wangsuo W. // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67. P. 1582.
 65. Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141.
 66. Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2007. Vol. 49. P. 432.