

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.726:547.784.2

### ОБМЕННЫЕ И НЕОБМЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СОРБЦИИ ГИСТИДИНА НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ И ГЛАУКОНИТЕ

© 2022 г. Д. Л. Котова<sup>1</sup>, Т. А. Крысанова<sup>1, \*</sup>, Л. А. Новикова<sup>2</sup>,  
Л. И. Бельчинская<sup>2</sup>, Г. А. Петухова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО “Воронежский государственный университет”,  
Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО “Воронежский государственный лесотехнический университет им Г.Ф. Морозова”,  
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: takrys@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Установлены закономерности сорбции цвиттерионов гистидина природными алюмосиликатами — клиноптилолитом и глауконитом. Определен вклад обменной и необменной составляющих сорбции в сорбционную емкость алюмосиликатов. Изотерма сорбции гистидина из разбавленных растворов описана с применением теории Лэнгмюра. Показано, что монослойное закрепление аминокислоты протекает по механизму ионного обмена в результате электростатического взаимодействия  $\text{NH}_3^+$ -группы гистидина с электроотрицательными центрами каркаса сорбента. Формирование полимолекулярных слоев в результате ассоциации за счет водородных связей, диполь-дипольного и гидрофобных взаимодействий определяет необменный характер сорбции. Определено влияние структуры алюмосиликатов на их сорбционные параметры.

**Ключевые слова:** гистидин, клиноптилолит, глауконит, сорбция

**DOI:** 10.31857/S0044185622020103

#### ВВЕДЕНИЕ

Современные исследования в области фарм-препаратов и энтеросорбентов направлены на создания новых биологически активных материалов с пролонгированным или контролируемым выходом действующего компонента, что возможно за счет стабилизации в структурной матрице сорбента [1, 2]. Имеющийся в литературе целый ряд теоретических и экспериментальных данных [3–6], указывает на перспективность использования алюмосиликатов для разделения и концентрирования биологически активных веществ (БАВ), благодаря их молекулярно-ситовым характеристикам, позволяющим сохранять активность вещества, а также обеспечивать контроль его физиологического действия. Природные алюмосиликаты обладают рядом таких уникальных свойств, как микро- и нанопористая структура, наличие поверхностных центров различной природы, способность к ионному обмену, высокая сорбционная емкость. Химический состав и структура алюмосиликатов оказывают непосред-

ственное влияние на характер их взаимодействия с БАВ [7–10].

К важнейшим биологически активным соединениям относятся аминокислоты, являющиеся основными строительными элементами белков, ферментов и гормонов [11, 12]. Выбор оптимальных условий для селективной сорбции аминокислот при сохранении их нативной структуры и биологической активности позволит использовать природные алюмосиликаты как в качестве энтеросорбентов, так и для выделения и концентрирования аминокислот из растительных продуктов. В работах [13–17] показано, что на величину сорбции аминокислот влияют ионная сила и значение рН раствора, а сорбционный параметр достигает максимального значения в области изоэлектрической точки раствора аминокислот. Одним из представителей аминокислот является гистидин (His) — условно незаменимая аминокислота, которая входит в состав активных центров множества ферментов и необходима живым организмам для синтеза нейромедиаторов центральной нервной системы (гистамина, серото-

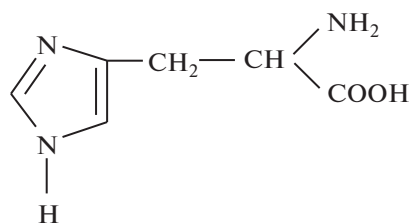


Рис. 1. Молекулярная структура гистидина.

нина, дофамина) [18]. Представляет интерес экспериментально исследовать и проанализировать влияние физико-химических и структурных свойств алюмосиликатов, в частности клиноптилолита и глауконита, на закономерности сорбции гистидина.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбентов выбраны цеолит Словацкого месторождения, содержащий 95% клиноптилолита (Кпт) и 5% гидрослюда, и глинистый минерал — глауконит (Глт), месторождения юго-запада Воронежской антеклизы. Для клиноптилолита характерна строго регулярная тетраэдрическая структура, в промежутках которой расположены гидратированные катионы и молекулы воды. Отрицательный заряд  $(\text{AlO}_4)^-$  каркаса матрицы и компенсация его положительным зарядом внекаркасных катионов определяют локальное распределение заряда на поверхности полостей и каналов, доступных для молекул воды. К основным внекаркасным катионам клиноптилолита относятся преимущественно  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , а также  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$ , концентрация которых составляет около 117 ммоль/100 г, согласно его емкости катионного обмена (ЕКО). Мольное отношение  $\text{Si}/\text{Al}$ , определяющее гидрофильно-гидрофобные свойства клиноптилолита, равно 5.5. Суммарный объем пор — 0.44  $\text{см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор — 11.05 нм [19, 20].

В отличие от клиноптилолита, глауконит имеет слоистое строение. Его фазовый состав представлен смешанно-слоистыми минералами (СМС) ряда иллит–сметтит (I–S) с соотношением слоев 20 : 80, а также 50 : 50 (набухающая компонента). Элементный анализ глауконита свидетельствует о присутствии в межслоевом пространстве молекул воды и обменных катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , число которых обычно лежит в интервале 5–10 ммоль/100 г. Суммарный объем пор составляет 0.31  $\text{см}^3/\text{г}$ , средний диаметр пор — 5.7 нм [21, 22].

В работе использовали гетероциклическую  $\alpha$ -аминокислоту L-гистидин (L- $\alpha$ -амино- $\beta$ -имидазолилпропионовая кислота) фирмы “Reanal”, классификации “ч. д. а.”. Растворимость His в во-

де при температуре 298 К составляет 4.30 г на 100 г растворителя. Присутствие в молекуле гистидина имидазольного кольца позволяет ему участвовать как в протолитических реакциях, так и в  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиях [12, 14, 15]. Структурная формула гистидина приведена на рис. 1 [23].

Сорбционное равновесие в системе алюмосиликат — водный раствор гистидина исследовали при температуре  $295 \pm 2$  К в статических условиях методом переменных концентраций [24] в интервале  $1.2 \times 10^{-3}$  до  $25.0 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Сорбцию проводили из водных растворов с pH  $7.5 \pm 0.2$ , при которой гистидин присутствовал в растворе в виде цвиттериона ( $\text{His}^\pm$ ). Концентрацию аминокислоты определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 при аналитической длине волны  $\lambda = 210$  нм [25]. Равновесный раствор анализировали на содержание внекаркасных катионов, принимающих участие в ионном обмене (ионов калия и натрия методом пламенной фотометрии,  $S_r = 0.07$ ; кальция и магния методом комплексометрии,  $S_r = 0.03$ ,  $S_r = 0.03$ ). Алюмосиликаты до и после сорбции гистидина исследовали методом ИК спектроскопии на спектрометре Vertex 70 с Фурье преобразованием в режиме диффузионного отражения (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 400–4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Интерпретацию ИК спектров осуществляли, используя литературу [26–29]. Экспериментальные результаты обработаны методом математической статистики при доверительной вероятности 0.95.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные изотермы сорбции гистидина в виде цвиттериона на алюмосиликатах из водного раствора приведены на рис. 2. S-образная форма изотерм по классификации ИЮПАК отвечает 4-му типу [30], что позволяет предположить различие в механизме закрепления гистидина с ростом его концентрации в растворе [16, 17]. Анализ равновесной закономерности сорбции  $\text{His}^\pm$  осуществляли с учетом вклада ионообменной и необменной составляющих сорбции [14, 31–33], принимая во внимание образование в определенной области концентраций раствора ассоциатов аминокислоты [34]. В условиях равновесия при сорбции аминокислоты из растворов концентрацией  $C \leq 4.50 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> количество сорбированного гистидина возрастает пропорционально его концентрации в растворе, а затем на изотермах наблюдается плато. В разбавленных растворах гистидин находится преимущественно в неассоциированном состоянии [34]. На данном участке сорбция  $\text{His}^\pm$  протекает с выделением в равновесный раствор эквивалентного количества внекаркасных катионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  для клиноптилолита и  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  для

глауконита) (рис. 3). Элементный анализ исследуемого глауконита свидетельствует о доминирующем присутствии в межслоевом пространстве обменных катионов  $K^+$  и об отсутствии катионов  $Na^+$  [21, 22].

В условиях равновесия при сорбции из растворов с концентрацией менее  $4.0 \text{ ммоль/дм}^3$  сорбционный параметр для клиноптилолита и глауконита примерно одинаков. Максимальное количество аминокислоты сорбированной по ионообменному механизму отмечается при сорбции из раствора концентрацией  $7.50 \text{ ммоль/дм}^3$  и составляет для клиноптилолита  $0.44 \text{ ммоль/г}$ , глауконита –  $0.35 \text{ ммоль/г}$ . Закрепление  $His^\pm$  на алюмосиликатах по механизму эквивалентного обмена возможно в результате электростатического взаимодействия  $NH_3^+$ -группы аминокислоты с электроотрицательными центрами каркаса сорбентов  $[AlO_4]^-$ . При рассмотрении ионообменной составляющей сорбции необходимо принимать во внимание наличие в равновесном растворе некоторого количества катионов гистидина, а также возможность протонирования цвиттерионов аминокислоты брэнстедовскими кислотными центрами сорбентов [15, 19, 29].

Закрепление  $His^\pm$  на алюмосиликатах приводит к появлению на ИК-спектре дополнительных полос поглощения. Полосы, характерные для симметричных и асимметричных  $COO^-$ -групп аминокислоты, проявляются соответственно для клиноптилолита при  $1390$  и  $1630 \text{ см}^{-1}$ , для глауконита – при  $1405$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$ . Максимумы полос поглощения при  $1560 \text{ см}^{-1}$  для клиноптилолита и  $1574 \text{ см}^{-1}$  – глауконита отвечают валентным колебаниям имидазольного кольца. Его деформационные колебания характеризуют полосы поглощения для клиноптилолита при  $535$  и  $525 \text{ см}^{-1}$  – для глауконита. Электростатическое взаимодействие в системе отмечается на ИК спектре в смещении частот валентных колебаний, отвечающих  $Si-O-Al$  группам алюмосиликатов ( $1050 \rightarrow 1025 \text{ см}^{-1}$  для клиноптилолита и  $995 \rightarrow 975 \text{ см}^{-1}$  для глауконита) и  $NH_3^+$ -группы аминокислоты (для клиноптилолита  $3450 \rightarrow 3430 \text{ см}^{-1}$  и для глауконита  $3450 \rightarrow 3435 \text{ см}^{-1}$ ), в низкочастотную область спектра.

При сорбции  $His^\pm$  из раствора концентрацией более  $7.50 \text{ ммоль/дм}^3$  отмечается увеличение сорбционной емкости, при этом количество вытесненных в равновесный раствор внекаркасных катионов снижается (рис. 2, 3). С ростом концентрации раствора  $His^\pm$  возможно экранирование активных центров матрицы алюмосиликатов диссоциированной карбоксильной группой, что создает ограничения для ионного обмена. Согласно литературным данным [4, 18, 34, 35], при концентрации раствора гистидина более  $6.50 \text{ ммоль/дм}^3$

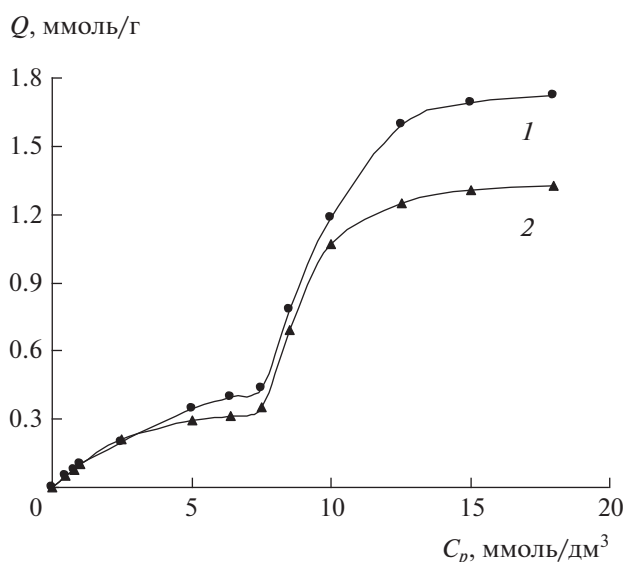


Рис. 2. Изотермы сорбции  $His^\pm$  на клиноптилолите (1) и глауконите (2).

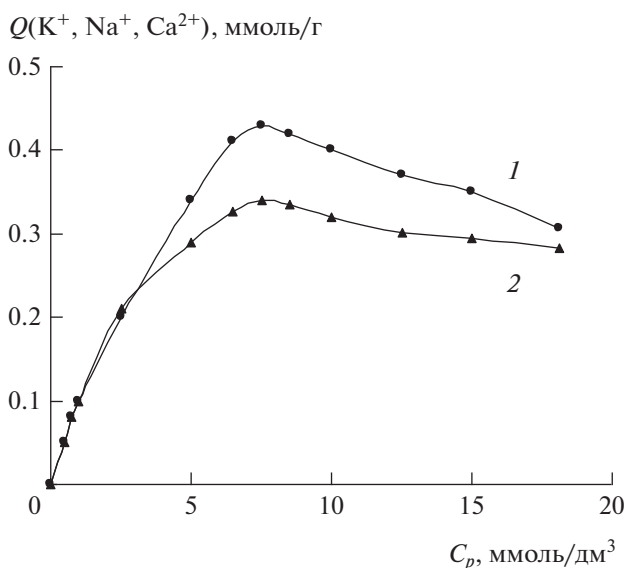


Рис. 3. Зависимость обменной составляющей сорбции  $His^\pm$  на клиноптилолите (1) и глауконите (2) от равновесной концентрации раствора аминокислоты.

биомолекулы, самоорганизуясь, образуют структурные ассоциаты за счет образования водородных связей, диполь-дипольного и гидрофобных взаимодействий, количество которых увеличивается с ростом концентрации аминокислоты. Ассоциаты  $His^\pm$  включают от двух до четырех молекул аминокислоты, что позволяет им размещаться в структурной матрице сорбента [4, 31, 32]. Полимолекулярный характер сорбции  $His^\pm$  отмечается появлением на ИК спектре максимумов

**Таблица 1.** Сорбционные параметры клиноптилолита и глауконита, рассчитанные с использованием уравнения Ленгмюра

Сорбент	$K_L$ , дм <sup>3</sup> /моль	$\bar{Q}_{mono}$ , ммоль/г	$\Delta G^0$ , кДж/моль	Коэффициент корреляции, $R^2$
Клиноптилолит	0.96	0.45	16.84	0.99
Глауконит	0.92	0.37	16.73	0.98

поглощения при 3120 см<sup>-1</sup> для клиноптилолита и 3115 см<sup>-1</sup> для глауконита, отвечающих колебаниям связи COO<sup>-</sup>...NH<sub>3</sub><sup>+</sup>. Наблюдается смещение максимумов полос поглощения, характеризующих колебания имидазольного кольца (1560 → 1545 см<sup>-1</sup>) и N–H-связи (3430 → 3410 см<sup>-1</sup>) в низкочастотную область спектра.

Для описания сорбционного равновесия по механизму эквивалентного обмена использовали уравнение теории сорбции Ленгмюра в линейной форме [36]:

$$Q = \frac{Q_{mono} K_L C_p}{(1 + K_L C_p)},$$

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{mono} K_L C_p} + \frac{1}{Q_{mono}},$$

где  $Q$  – количество сорбируемого гистидина при определенной концентрации равновесного раствора, ммоль/г;  $Q_{mono}$  – предельная емкость монослоя аминокислоты, ммоль/г;  $C_p$  – равновесная концентрация раствора, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $K_L$  – коэффициент сорбционного равновесия, характеризующий интенсивность процесса сорбции, дм<sup>3</sup>/ммоль. Определены параметры, отвечающие образованию монослоя гистидина, коэффициент сорбционного равновесия ( $K_L$ ) и предельная емкость монослоя ( $Q_{mono}$ ) (табл. 1).

Рассчитана величина свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ ) процесса сорбции гистидина по механизму эквивалентного обмена:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_a),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8.3144$  Дж/(моль К));  $T$  – температура (К);  $K_a$  – константа изотермы сорбции (безразмерная величина), вычисленная согласно [21, 22]:  $K_a \approx K_L C_{H_2O}$ , ( $K_L$  – константа в уравнении Ленгмюра, дм<sup>3</sup>/моль;  $C_{H_2O}$  – концентрация воды, ммоль/дм<sup>3</sup>).  $\Delta G^0$  отрицательна, что свидетельствует об энергетической выгодности процесса. Близкие значения энергии Гиббса сорбции аминокислоты на клиноптилолите и глауконите подтверждают, что монослойное закрепление His<sup>±</sup> протекает по одному и тому же механизму.

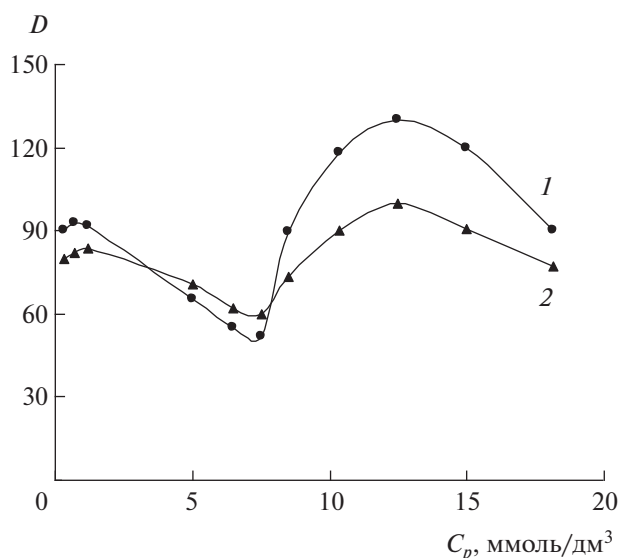
Различия в кристаллохимической структуре, текстурных характеристиках, природе и количестве обменных катионов для клиноптилолита и

глауконита не отражаются на форме изотермы, но проявляется в их сорбционной способности по отношению к биполярному иону аминокислоты. В области эквивалентного обмена для клиноптилолита характерна более высокая сорбционная способность (сорбционное отношение клиноптилолит  $n_{кл}/n_{гл} \sim 1.3$ , где  $n_{кл}$  и  $n_{гл}$  соответственно количество сорбированной аминокислоты клиноптилолитом и глауконитом). Максимальная сорбционная способность глауконита (1.33 ммоль/г) примерно в 1.3 раза ниже, чем клиноптилолита (1.72 ммоль/г). Можно предположить, что преимущество сорбции His<sup>±</sup> на клиноптилолите обусловлено более развитой пористостью и поверхностью алюмосиликата, а также большей концентрацией внекаркасных катионов и их лучшей доступностью.

Рассчитан равновесный коэффициент распределения ( $D$ ) цвиттерионов гистидина между сорбентами и раствором (рис. 4):

$$D = \frac{QW}{C_p},$$

где  $Q$  – количество His<sup>±</sup>, закрепленного на сорбенте, ммоль/г;  $C_p$  – равновесная концентрация

**Рис. 4.** Зависимость коэффициента распределения His<sup>±</sup> от концентрации раствора: для клиноптилолита (1) и глауконита (2).

аминокислоты в растворе, ммоль/дм<sup>3</sup>;  $W$  — удельный объем сорбента, г/дм<sup>3</sup>.

Ограничение ионного обмена с увеличением концентрации раствора для  $\text{His}^{\pm}$  проявляется в снижении значения коэффициента распределения, что подтверждает влияние стерического фактора. Полимолекулярное закрепление аминокислоты сопровождается на начальном этапе сорбции ростом значения  $D$ , а затем его монотонным уменьшением. Большее значение сорбционной емкости для клиноптилолита проявляется в более высоком значении коэффициента распределения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлены особенности иммобилизации цвиттерионов гистидина на клиноптилолите и глауконите. Установлен ионообменный характер монослойного закрепления аминокислоты на алюмосиликатах, обусловленный электростатическими взаимодействиями аминогрупп гистидина с электроотрицательными центрами каркаса сорбентов. Гистидин, образуя монослой в результате эквивалентного обмена, выступает в роли модификатора поверхности, что проявляется в резком увеличении сорбционной емкости за счет водородных связей, диполь-дипольных и гидрофобных взаимодействий.

Большая сорбционная способность клиноптилолита по  $\text{His}^{\pm}$  может быть связана с более развитой пористостью и поверхностью каркасного алюмосиликата, а также большей концентрацией внекаркасных катионов и их лучшей доступностью.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рачковская Л.Н., Лебягин А.Ю., Бурмистров В.А., Королев М.А., Гельфонд Н.Е., Бородин Ю.И., Коненков В.И. // Сибирский научный медицинский журн. 2015. Т. 35. № 2. С. 47–54.
2. García-Villén F., Carazo E., Borrego-Sánchez A., Sánchez-Espejo R., Cerezo P., Viseras C., Aguzzi C. Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials. Chapter 6. Elsevier. 2019. P. 129–166.
3. Rivera A., Farias T. // Micropor. Mesopor. Materials. 2005. V. 80. P. 337–346.
4. Munsch S., Hartmann M., Ernst S. // Chem. Commun. (Camb). 2001. V. 19. P. 1978–1979.
5. Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Селемев В.Ф. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2365–2369.
6. Hartman M., Vinu A., Chandrasekar G. // Chem. Mater. 2005. 17. P. 829–833.
7. Schoonheydt R.A., Johnston C.T., Bergaya F. Clay minerals and their surfaces, Developments in Clay Science. Elsevier. 2018. V. 9. P. 1–21.
8. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A., Dorzhieva O.V., Chernov M.S., Vyckova Ya.V. // Geochemistry International. 2019. V. 57. № 3. P. 314–330.
9. Бельчинская Л.И., Анисимов М.В., Ходосова Н.А., Новикова Л.А., Жужукин К.В., Петухова Г.А., Маркомини А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 601–606.
10. Котова, Д.Л., Крысанова, Т.А., Новикова, Л.А., Бельчинская, Л.И., Давыдова Е.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 2. С. 166–174.
11. Gao L., Bu Yu. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. P. 13807–13818.
12. Bankura A., Klein M.L., Carnevale V. // Chem Phys. 2013. V. 422. P. 156–164.
13. Vlasova N.N., Golovkova L.P. // Colloid J. V. 66. № 6. 2004. P. 657–662.
14. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Лонг До Тхи, Васильева С.Ю. // Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. В. 1. С. 26–29.
15. Tyunina E.Yu., Badelin V.G., Kuritsyna A.A. // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. № 4. P. 731–737.
16. Vinu A., Hossain K.Z., Satish Kumar G., Ariga K. // Carbon. 2006. V. 44. № 3. P. 530–536.
17. Goscianska J., Olejnik A., Pietrzak R. // Adsorption. 2013. V. 19. P. 581–588.
18. Boekfa B., Pantu P., Limtrakul J. // J. Molecular Structure. 2008. V. 889. P. 81–88.
19. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Битюцкая Л.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 2. С. 218–221.
20. Бельчинская Л.И., Ходосова Н.А., Стрельникова О.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита металлов. 2015. Т. 51. № 5. С. 1–8.
21. Жабин А.В., Савко А.Д. Глаукониты Воронежской антеклизы. Очерки по региональной геологии. Саратов: Наука. 2008. С. 48–56.
22. Novikova L., Belchinskaya L., Krupskaya V. et al. // Sorption and chromatographic processes. 2015. V. 5. P. 730–740.
23. Гурская Г.В. Структура аминокислот. М.: Наука. 1966. 159 с.
24. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия. 1976. 208 с.
25. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селемев В.Ф., Хохлов В.Ю., Мокшина Н.Я. // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 4. С. 375–377.
26. Литтл Л. ИК спектры адсорбционных молекул / Под редакцией Лыгина М. М.: Мир. 1969. 514 с.
27. Наканиси К. Инфракрасная спектроскопия и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 216 с.
28. Mozgawa W., Sitarz M., Rokita M. // J. Mol. Struct. 1999. V. 512. P. 251–257.
29. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. М.: Мир. 1985. 224 с.
30. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир. 1984. 306 с.

31. *Butyrskaya E.V., Zapryagaev S.A., Izmailova E.A.* // Carbon, 2019. V. 143. P. 276–287.
32. *Feyer V., Plekan O., Tsud N., Chab V., Matolin V., Prince K.C.* // Langmuir. 2010. V. 26. № 11. P. 8606–8613.
33. *Ming Hua Liu, Piao Piao Huang, Jian Yun Ou* // Advanced Materials Research. 2011. V. 236–238. P. 2574–2580.
34. *Котова Д.Л., Бейлина Д.С., Крысанова Т.А.* // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 3. С. 458–461.
35. *Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyurina E., Izosimova Y., Tolpeshita I., Chernov M., Krupskaya V.* // Minerals. 2019. V. 9. P. 625.
36. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы; изд-е 4-е. М.: Альянс. 2009. 462 с.