

СЕМУШИНА ЮЛИЯ ПЕТРОВНА

**СОРБЦИЯ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
ГЕЛЕОБРАЗНЫМИ ОКСИГИДРОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА (III),  
ХРОМА (III) И ЦИРКОНИЯ (IV)**

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Апатиты  
2009

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Институте химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН

**Научный руководитель** доктор химических наук, профессор  
С.И. Печенюк

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
А.Г. Рябухин

доктор химических наук, доцент  
А.Г. Тюрин.

**Ведущая организация** ГОУ ВПО «Уральский государственный  
технический университет – УПИ имени  
первого президента России Б.Н. Ельци-  
на»

Защита состоится 17 сентября 2009 г., в 14 часов, на заседании диссертационного  
совета Д 212.298.04 при Южно-Уральском государственном университете по адресу:  
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государст-  
венного университета.

Автореферат разослан «12» августа 2009

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.т.н., проф.



А.В. Рошин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы** Оксигидроксиды (ОГ) железа (III), хрома (III) и циркония (IV), преимущественно их кристаллические разновидности, являются объектом многочисленных сорбционных исследований. Это объясняется распространенностью ОГ в природе и важной ролью, которую они играют в процессах миграции элементов в окружающей среде. Однако известно, что аморфные ОГ обладают гораздо большей удельной поверхностью и запасом поверхностной энергии, чем кристаллические, что делает их значительно более реакционноспособными. В настоящее время отсутствуют систематические данные о химизме и механизме сорбции анионов аморфными ОГ, что ограничивает практическое использование уникальных свойств этих соединений. Установление новых закономерностей физико-химических взаимодействий в системах с аморфными ОГ открывает возможности их более эффективного применения в технологических процессах, в создании новых материалов и решении актуальных экологических проблем, например, сорбционная очистка может быть использована как дополнение к уже имеющейся на предприятиях реагентной схеме очистки стоков с целью повышения ее эффективности. Эта работа направлена на получение фундаментальных данных о сорбции на аморфных ОГ и на поиск оптимальных параметров сорбции.

**Целью работы** является исследование закономерностей сорбции анионов аморфными ОГ путем сравнительного изучения сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексацианоферрат (II, III) – ионов из водных растворов аморфными гидро- и ксерогелями железа (III), хрома (III) и циркония (IV). В соответствие с поставленной целью были решены следующие задачи исследования:

- исследование сорбции в статических условиях в указанных сорбционных системах в зависимости от концентрации сорбата и сорбента и pH осаждения ОГ в отсутствие постороннего ионного фона и в присутствии NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;
- изучение влияния сорбированных ионов на кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей ОГ методом точки нулевого заряда.

### **Научная новизна**

- Впервые проведено систематическое исследование сорбции простых и высоко устойчивых комплексных анионов свежесаженными гидрогелями ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) в зависимости от температуры, времени, концентрации компонентов, наличия и природы ионного фона и кислотно-основных свойств поверхности сорбента.
- Установлено, что анионы, способные изменять заряд (за счет протолитиза) в зависимости от кислотности среды и поверхности, сорбируются в значительных количествах во всем интервале pH, в котором данный гидрогель ОГ может существовать без растворения. Анионы же, состав которых не зависит от pH, и которые не подвергаются гетерогенному гидролизу, а именно гексацианоферрат (II, III)-ионы, сорбируются только на положительно заряженной поверхности.
- Найдено, что сорбция комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов хорошо описывается уравнением Ленгмюра, тогда как при сорбции фосфат- и арсенат-ионов наблюдаются S-образные изотермы сорбции, первая ступень которых удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра.
- Найдено, что скорость и механизм сорбции анионов определяется подвижностью молекул воды в поверхностном слое оксигидроксида, причем поведение оксигидроксида железа (III) и циркония (IV) вполне аналогично, тогда как поведение оксигидроксида

хрома (III) резко отличаются, поскольку поверхностная вода у оксигидроксида хрома (III) очень инертна.

• Установлен химизм сорбции. Предложены механизмы сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов, в соответствии с которыми первые внедряются в слой Гельмгольца двойного электрического слоя (ДЭС) и образуются внутрисферные сорбционные комплексы, а вторые остаются на его внешней границе и образуют внешнесферные сорбционные комплексы, которые удерживаются на поверхности за счет электростатических сил.

**Практическая ценность работы** заключается в определении условий и разработки методик (1) получения сорбентов с заданными свойствами (2) извлечения изученных анионов из различных солевых сред. Это позволяет либо добиться максимального извлечения, либо избежать сорбции с целью предотвратить загрязнение ОГ, предназначенного для использования в чистом виде. На основании полученных данных, можно, например, определить условия получения ОГ с максимально развитой поверхностью и с максимальной сорбционной способностью по отношению к тем или иным ионам. Таким образом, использование представленных данных, позволяет сразу же без каких-либо предварительных исследований, определить условия и создать регламент технологических испытаний при наличии необходимых сведений об объекте.

**На защиту выносятся:**

1. Экспериментальные данные по исследованию статистики сорбции фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гелеобразных ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV);
2. Особенности сорбционного поведения ОГ хрома (III);
3. Созданные в ходе работы базовые данные о степени извлечения и емкости для изученных сорбентов в широких пределах концентраций сорбента, сорбата и ионного фона;
4. Принципы выбора условий извлечения фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов из различных сред.

**Апробация работы** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- VIII Всероссийский Симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу (15–19 октября 2001 г., Москва).
- Научная конференция ИХТРЭМС КНЦ РАН (апрель 2003 г., Апатиты).
- Международный форум «Аналитика и Аналитики» (июнь 2003 г., Воронеж).
- II Всероссийская конференция молодых ученых (3–6 ноября 2003 г., Томск).
- Topical Meeting of the European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostructures & nanocomposites» (5–7 July 2004, Saint-Petersburg, Russia).
- X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (18–22 апреля, 2005 г., Москва–Клязьма).
- X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии» (апрель 2006 г., Москва–Клязьма).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 статей и 8 тезисов докладов.

**Структура и объем работы** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 119 наименований, содержит 179 страниц общего текста, включая 37 рисунков, 29 таблиц и 10 приложений.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** кратко излагаются предпосылки для разработки темы диссертации, обосновывается актуальность работы и ее значимость.

**В первой главе** представлен обзор литературных данных за период 1980–2008 г., касающихся сорбции анионов оксигидроксидными сорбентами, как кристаллическими, так и аморфными. Рассмотрены основные концептуальные модели сорбции гидратированных неорганических ионов на поверхности оксидов металлов. Делается вывод о том, что количество литературных сведений относительно сорбции анионов аморфными гелеобразными ОГ металлов довольно ограничено. В работах зарубежных авторов в качестве сорбентов чаще всего выступает гетит, реже другие кристаллические оксиды железа, еще реже – рутил и анатаз, и уже совсем редко – ОГ других металлов, в том числе – гелеобразные. В качестве механизмов сорбции специфически сорбируемых анионов предлагается лигандный обмен или механизм с образованием сорбционных комплексов с центральным ионом ОГ металлов. Специфически сорбируемые анионы сорбируются как на положительно, так и на отрицательно заряженной поверхности. Сорбционные комплексы подразделяются на внешне- и внутрисферные. Наблюдаются противоречия в вопросе о влиянии ионной силы: одни авторы утверждают, что влияние ионной силы не имеет значения для сильно сорбируемых анионов, таких как фосфат-, селенит- и арсенат-ионы, другие утверждают, что сорбция фосфат-ионов возрастает с увеличением ионной силы. В конце первой главы на основании анализа литературных данных сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** представлены методики проведения эксперимента и экспериментальные результаты.

**В разделе 2.1** дано описание методик и условий экспериментов, методик анализа и описание оборудования. Сорбенты – гидрогели ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) – получали методом быстрого щелочного гидролиза с последующей трехкратной отмывкой дистиллированной водой. Интервал  $pH_{oc}$  составлял от 4 до 13 для ферро- и цирконогелей и 6–12 – для хромогелей. Концентрации сорбента в большинстве экспериментов были 4 г/л. Для приготовления растворов сорбата брали аликвоты из исходных растворов  $Na_2HPO_4$ ,  $Na_2HAsO_4$  и растворов  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ ; если эксперименты проводили в присутствии ионного фона, то к раствору сорбата добавляли аликвоту фонового электролита. Область концентраций сорбата  $(1 \div 60) \cdot 10^{-3}$  моль/л – для фосфата,  $(1 \div 100) \cdot 10^{-3}$  моль/л – для арсената и  $(1 \div 10) \cdot 10^{-3}$  моль/л – для ферроцианидов. Большинство экспериментов проводили при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ C$  в статических условиях при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Исходную и остаточную концентрацию сорбата анализировали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ–26ЛОМО или СФ–101 «Аквилон». Определение  $pH_{THZ}$  гидрогелей ОГ проводили по методу Паркса на иономере И–160М.

**В разделе 2.2** представлены полученные данные в виде изотерм сорбции и сорбционных фронтов для фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)феррогелях. Изотермы сорбции фосфат-ионов на гидроферрогелях имеют ступенчатый характер, первая ступень которой удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра. В присутствии ионного фона  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  тенденция к образованию второй ступени изотермы почти исчезает. Такой же ступенчатый вид изотерм сохранялся и для сорбции фосфат- и арсенат-ионов на ксероферрогелях. Изотермы сорбции на гидроферрогелях были получены также и для гексацианоферрат (II, III)-ионов. Для них характерны изотермы сорбции, которые принадлежат к типу 2Н по классификации Джайлса и, в

отличие от фосфат- и арсенат-ионов, хорошо описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне равновесных концентраций сорбата.

Показано, что присутствие фонового электролита NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически не оказывает влияния на величину сорбции фосфат- и арсенат-ионов на гидроферрогелях. В присутствии 0,5 М NaCl величина сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов уменьшается приблизительно в 1,5 раза, а в присутствии 0,167 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионы вообще не сорбируются на гидроферрогелях. Величина сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-ионов на гидроферрогелях несколько выше, чем величина сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов. Величина сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-ионов на фоне 0,5 М NaCl и 0,167 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выше, чем без фона.

В разделе 2.2 также представлены полученные зависимости сорбции фосфат- и ферроцианид-ионов от рН<sub>ос</sub> гидроферрогеля. С увеличением рН<sub>ос</sub> во всех случаях величина сорбции фосфат-ионов монотонно, но слабо уменьшается. Для гексацианоферрат (II, III)-ионов эти зависимости представляют собой типичные сорбционные фронты, которые характерны для сорбции анионов, а именно, величина сорбции снижается по мере роста рН<sub>ос</sub> почти до 0. Представлены данные зависимости сорбции фосфат-ионов от рН<sub>ос</sub> и концентрации феррогеля, которые обсуждаются в главе 3. Приведены данные по десорбции фосфат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов с поверхности феррогелей растворами электролитов, которые были получены с целью установления степени обратимости сорбции и уточнения влияния рН<sub>суп</sub> и влияния ионного фона. Фосфат-ионы не десорбируются растворами NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Однако даже разбавленный раствор щелочи способствует некоторой десорбции фосфат-ионов (приблизительно на 12 %). Чем выше концентрация щелочи, тем выше степень десорбции фосфат-ионов с поверхности гидроферрогелей. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионы больше чем на 50 % десорбируются раствором NaCl и практически на 90 % десорбируются раствором Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что согласуется с данными сорбции. Все это указывает на разный механизм сорбции фосфат-ионов и комплексных анионов.

**В разделе 2.3** представлены изотермы сорбции и сорбционные фронты для фосфат- и гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)цирконогелях. Изотермы сорбции, как и в случае сорбции фосфат-ионов на гидроферрогелях, на гидро(ксеро)цирконогелях имеют ступенчатый характер и описываются уравнением Ленгмюра в ограниченных пределах  $C_{равн}$ . Изотермы сорбции гексацианоферрат (II, III)-ионов на гидро(ксеро)цирконогелях, как и на гидроферрогелях, принадлежат к 2Н типу и хорошо описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне  $C_{равн}$ . Численно величина сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов на гидроцирконогелях выше, чем величина сорбции на гидроферрогелях. Как и в случае сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов на феррогелях, присутствии ионного фона NaCl снижает сорбцию [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов, но для цирконогелей еще в большей степени, чем для феррогелей, а в присутствии Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сорбция также отсутствует. Для сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-ионов на цирконогелях характерно уменьшение величины сорбции в присутствии фоновых электролитов, особенно в присутствии сульфатного фона ~ в 2 раза, тогда как для сорбции [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>-ионов на феррогелях было характерно некоторое увеличение сорбции в присутствии фоновых электролитов.

Зависимость сорбции фосфат-ионов от рН<sub>ос</sub> цирконогеля весьма незначительна, в отличие от наблюдаемой для феррогелей. При высоких исходных концентрациях сорбата зависимость сорбции от рН<sub>ос</sub> практически отсутствует. Оба комплексных аниона способны сорбироваться на цирконогелях только в области положительного заряда поверхности. В отличие от феррогелей, сорбция [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-ионов на цирконогелях из хлоридного растворов падает практически до нуля уже при рН<sub>ос</sub> = 7–8.

**В разделе 2.4** представлены полученные данные в виде изотерм сорбции фосфат-, арсенат- и гексацианоферрат (III)-ионов на гидро(ксеро)хромогелях. Для фосфат-, гексацианоферрат (III)-ионов на хромогеле характерно медленное протекание процесса сорбции: сорбционное псевдоравновесие достигается спустя несколько суток, тогда как для этих же анионов на ферро- и цирконогелях псевдоравновесие достигается приблизительно за 10 мин и 2 часа, соответственно. В связи с этим в этом разделе особое внимание уделено кинетике сорбции фосфат-ионов на хромогеле. Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях при низких исходных концентрациях сорбата имеет характер реакции первого порядка по концентрации сорбата. Величины констант скорости реакции и энергий активации приведены в таблице 1.

Найденные величины энергии активации позволяют отнести процесс к химическим реакциям, по крайней мере, при  $pH_{oc}$  9. Величины констант скорости сорбции фосфат-ионов зависят от температуры и увеличиваются с её ростом.

Таблица 1 – Величины констант скорости и энергии активации сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях

рН осаждения хромогеля	$C_{исх} \cdot 10^3$ , моль/л	Температура, °С	$K \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль
9	4,13	50	0,14±0,03	73,4
		65	0,47±0,12	
		80	1,46±0,38	
11		18±2	0,0025±0,001	43,3
		50	0,26±0,15	
		65	0,67±0,15	
		80	1,02±0,16	

Для фосфат-ионов, для которых сорбция на хромогелях протекает медленно (время установления равновесия достигает 7÷10 суток в зависимости от  $C_{исх}$  сорбата), были получены изотермы при 50 °С. Изотермы сорбции фосфат-ионов на хромогелях с  $pH_{oc}$  12 удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра во всем диапазоне  $C_{равн}$  и не имеют ступенчатого характера в отличие от изотерм сорбции фосфат-ионов на ферро- и цирконогелях. Величина сорбции фосфат-ионов в присутствии фоновых электролитов несколько увеличивается, т.е. ионный фон способствует сорбции фосфат-ионов на гидрохромогелях. Для сорбции арсенат-ионов на хромогеле получено следующее: сорбционное псевдоравновесие устанавливается за 60 минут, изотермы имеют практически линейный вид и не описываются уравнением Ленгмюра, присутствие фонового электролита способствует сорбции арсенат-ионов, как и для ферро- и цирконогелей.

Также представлены изотермы сорбции  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на хромогелях. Величина сорбции  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на гидрохромогелях приблизительно в 1,5–2 раза выше, чем на гидроферрогелях. Величина сорбции  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на гидрохромогелях в присутствии 0,5 М NaCl также примерно в 1,5–2 раза выше величины сорбции на ферро- и цирконогелях в тех же условиях. В отличие от сорбции на ферро- и цирконогелях, где  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионы вообще не сорбируются в присутствии  $Na_2SO_4$ , на хромогелях имеет место заметная сорбция в присутствии 0,167 М  $Na_2SO_4$ .

**В разделе 2.5** Известно, что по изменению  $pH_{ТНЗ}$  можно судить об изменениях кислотно-основных свойств поверхности оксигидроксида, поэтому в этом разделе изучено

влияние сорбированных анионов  $HPO_4^{2-}$  и  $H_2AsO_4^-$  на кислотно-основные свойства поверхности ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) с  $pH_{oc}$  9. Титрование для определения  $pH_{ТНЗ}$  во всех случаях проводили при двух концентрациях ионного фона (0,5 М и 1,0 М NaCl). Данные представлены в виде таблиц со значениями  $pH_{ТНЗ}$  и графиков, и обсуждаются в главе 3.

Таблица 2 – Тип изотерм сорбции фосфат- и ферроцианид-ионов на гидрогелях ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV) по классификации Джайлса и Смита

Катион ОГ	Среда		
	без фона	0,5 М NaCl	0,167 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Фосфат-ионы			
Fe <sup>3+</sup>	3Н	3Н	3Н
Zr <sup>4+</sup>	3Н	3Н	3Н
Cr <sup>3+</sup>	2L	2Н	2Н
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>			
Fe <sup>3+</sup>	2Н	2L	нет сорбции
Zr <sup>4+</sup>	2Н	2L	нет сорбции
Cr <sup>3+</sup>	2Н	2Н	2L
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>			
Fe <sup>3+</sup>	2Н	2Н	2L
Zr <sup>4+</sup>	2Н	2Н	2L

**В разделе 2.6** Приведены данные о плотности и пористости ряда ксерогелей из вышеупомянутой серии, рассчитано распределение свободного пространства в этих ксерогелях. Полученные данные использовали для объяснения сорбционных свойств изученных ксерогелей.

**В третьей главе** представлено обсуждение всех полученных данных. В таблице 2 систематизированы изотермы в соответствии с классификацией Джайлса и Смита.

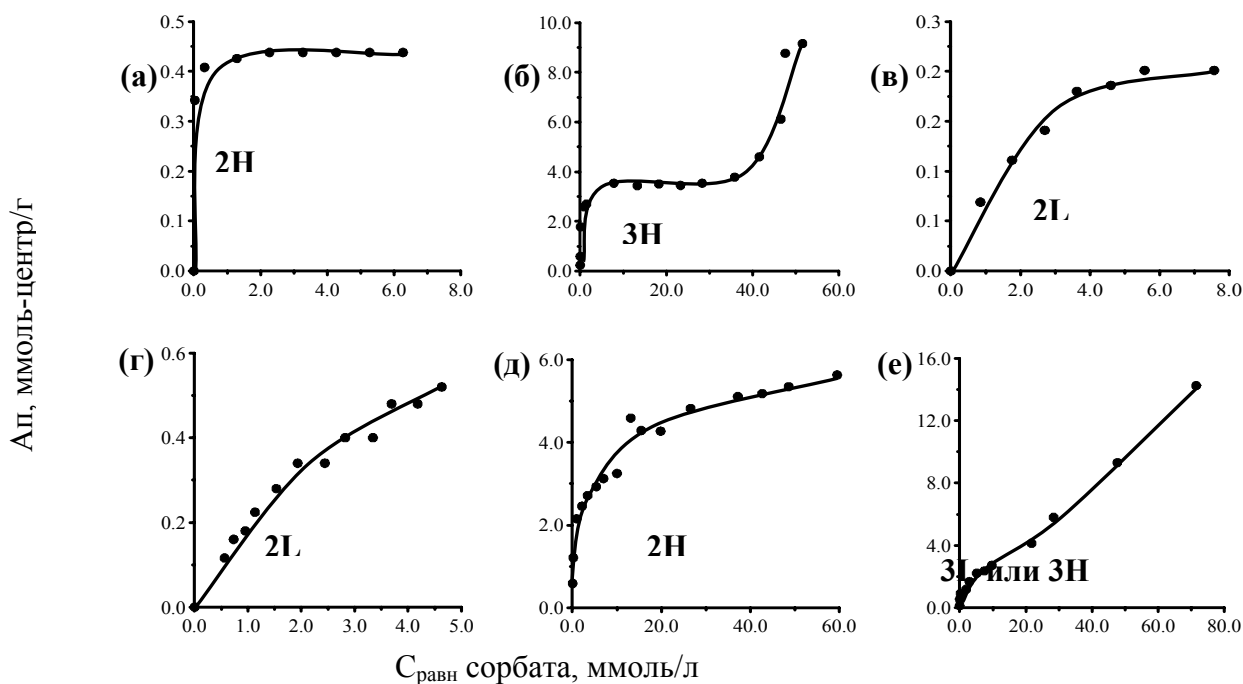


Рисунок 1 – Примеры изотерм сорбции: (а)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на Fe-гелях,  $pH_{oc}$  7, б/ф; (б) фосфат-ионов на Fe-гелях,  $pH_{oc}$  4, б/ф; (в)  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов на Zr-гелях,  $pH_{oc}$  6, 0,5 М NaCl; (г)  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов на Zr-гелях,  $pH_{oc}$  6, 0,167 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (д) фосфат-ионов на Cr-гелях,  $pH_{oc}$  11, 0,5 М NaCl; (е) арсенат-ионов на Fe-гелях,  $pH_{oc}$  9, б/ф



На рисунке 1 приведены примеры изотерм сорбции. Изотермы сорбции фосфат-ионов, а также  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -ионов, в тех случаях, когда это было возможно, обрабатывали с использованием уравнения Ленгмюра. Параметры уравнения Ленгмюра были получены из линейной регрессии с коэффициентом  $R^2 = 0,97 \div 0,99$ . Ранее было установлено, что изучаемые сорбенты-гидрогели ОГ металлов имеют состав  $\text{Э}_x\text{O}_y(\text{OH})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , и катионы Э не участвуют в процессах сорбции, т.е. не переходят в раствор. Общепринятое представление о природе сорбционных центров (СЦ) оксигидроксидов состоит в том, что эти центры представляют собой группы  $-\text{OH}_2^+$ ,  $-\text{OH}_2^0$  и  $-\text{OH}^-$ , связанные с поверхностными ионами металла, которые создают заряд поверхности и подвергаются взаимопревращениям при изменении рН среды. При образовании сорбционных комплексов эти группы могут быть связаны с различными количествами ионов сорбата. Предполагается, что однозарядный ион занимает один сорбционный центр, двухзарядный – два и т.д. Предположение о том, что для образования из сорбата на поверхности оксигидроксида одной молекулы  $\text{Э}(\text{OH})_2$  используется две поверхностных  $\text{OH}$ -группы, а  $\text{Э}(\text{OH})_3$  – три, ранее было положено в основу способа обработки данных по гетерогенному гидролизу.

Поскольку анионы обладают разными зарядами, они должны занимать разное количество СЦ, поэтому в большинстве случаев для удобства сравнения величины  $A_{\text{max}}$  в таблицах и на рисунках выражены в моль-центрах  $\text{г}^{-1}$  (1 моль-центр – количество монодентатных СЦ, равное числу Авогадро). Для того, чтобы экспериментально полученные величины сорбции выразить в моль-центрах  $\text{г}^{-1}$ , нужно величину сорбции  $A$  умножить на усредненный заряд иона, рассчитанный, исходя из ступенчатых  $K_d$  фосфорной кислоты и величины  $\text{pH}_{\text{суп}}$ . Было принято, что ионный состав сорбата в фазе сорбента соответствует ионному составу сорбата в равновесном растворе. Основываясь на этих допущениях, рассчитали величины сорбции в моль-центр  $\text{г}^{-1}$ , которые обозначили как  $A_{\text{п}}$ . Поскольку  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  являются солями сильных комплексных кислот и не склонны к гидролизу, а также не подвергаются гетерогенному гидролизу в процессе сорбции, они сорбируются в форме  $-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  и  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , и каждый анион занимает на поверхности сорбента три или четыре СЦ, соответственно. Полученные величины предельной сорбции в первом сорбционном слое ( $A_{\text{max}}$ ) и константы уравнения Ленгмюра ( $K$ ) приведены в таблицах 3–5. Из таблице 3 видно, что величины  $A_{\text{max}}$  и  $K$  уравнения Ленгмюра,

Таблица 3 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции фосфат-ионов на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III). Размерность:  $A_{\text{max}} = [\text{моль-центров/г}]$  – для ОГ железа (III), циркония (IV) и  $A_{\text{max}} = [\text{моль/г}]$  – для ОГ хрома (III);  $K = [\text{л/моль}]$

Катион ОГ	рН	Без фона		NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	K
Fe <sup>3+</sup>	4	3,53	4 965	5,15	2 337	3,73	1 775
	9	2,05	2 435	3,80	822	2,77	1 362
	13	0,92	1 743	2,92	707	2,05	4 468
Zr <sup>4+</sup>	4	3,20	>10 <sup>4</sup>	4,41	>10 <sup>4</sup>	6,02	3 952
	9	4,10	756	4,33	4 358	4,10	1 488
	13	3,18	1 027	4,22	1 896	4,65	516
Cr <sup>3+</sup>	12	2,58	69	2,86	237	2,46	271

рассчитанные для первой ступени изотерм сорбции фосфат-ионов на ОГ железа (III) и циркония (IV), относительно закономерно уменьшаются с увеличением  $\text{pH}_{\text{oc}}$  ОГ как в от-

сутствии фонового электролита, так и в его присутствии. Судя по величинам  $K$ , фосфат-ионы обладают значительно более высоким сродством к цирконогелям, чем к феррогелям. Для хромогелей наблюдаются многочисленные особенности, связанные с природой собственно ОГ, и изотермы сорбции на хромогелях обсуждаются отдельно.

Таблица 4 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III). Размерность:  $A_{\text{max}} = [\text{моль-центров/г}]$  – для ОГ железа (III), циркония (IV) и  $A_{\text{max}} = [\text{моль/г}]$  – для ОГ хрома (III);  $K = [\text{л/моль}]$

Катион ОГ	$\text{pH}_{\text{oc}}$	среда					
		без фона		0,5 M NaCl		0,167 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	
		$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$
$\text{Fe}^{3+}$	4	1,63	$\approx 10^4$	0,88	1 380	не сорбируется	
	5	1,23		0,77	1 590		
	6	0,71		0,42	2 950		
	7	0,44		0,28	—		
	8	0,34		—	—		
$\text{Zr}^{4+}$	4	2,34	$> 10^4$	0,88	1 380	не сорбируется	
	5	1,96		0,49	910		
	6	1,54		0,23	780		
	7	0,99		0,03	—		
	8	0,22		—	—		
$\text{Cr}^{3+}$	6	0,41	$> 10^4$	0,37	8 355	0,29	819
	7	0,36		0,31	7 920	0,27	1 093
	8	0,24		0,40	6 797	0,34	2 023

Таблица 5 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  на гидрогелях ОГ железа (III), циркония (IV). Размерность:  $A_{\text{max}} = [\text{моль-центров/г}]$ ;  $K = [\text{л/моль}]$

Катион ОГ	$\text{pH}_{\text{oc}}$	среда					
		без фона		0,5 M NaCl		0,167 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	
		$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$	$A_{\text{max}} \cdot 10^3$	$K$
$\text{Fe}^{3+}$	4	1,93	$> 10^4$	2,56	$> 10^4$	1,59	$> 10^4$
	5	1,60		1,68	$> 10^4$	1,33	
	6	1,06	8 770	1,38	8 750	1,08	8 391
	7	1,26	1164	1,36	5 721	0,89	7 212
	8	0,66	1 426	—	—	—	—
$\text{Zr}^{4+}$	4	1,86	$> 10^4$	2,87	$> 10^4$	1,04	1 040
	5	1,59		2,27		1,05	945
	6	1,18		1,63		0,70	481
	7	0,91		1,22		6 089	0,46
	8	0,83	5 956	—	—	—	—

присутствие большого избытка хлорид- и сульфат-ионов не влияет на величину сорбции арсената. Видно, природа сорбируемых анионов оказывает большое влияние на механизм сорбции. Фосфат- и арсенат-ионы представляют собой анионы трехосновных кислот фосфорной и мышьяковой, соответственно, и являются аналогами. Несмотря на то, что заряд аниона и его склонность к протонированию в обоих случаях почти одинаковы, все же наблюдалась заметная разница в поведении этих двух анионов при сорбции

на ОГ. Вероятно, причиной такой разницы является значительно большая поляризуемость арсенат-ионов. Эти два аналога способны сорбироваться во всем изученном диапазоне  $pH_{oc}$ .

В отличие от фосфат- и арсенат-ионов, анионы цианидных комплексов железа сорбируются на гидрогелях ОГ только в области положительного заряда их поверхности. Они образуют, предположительно, внешнесферные сорбционные комплексы (ВшСК), поскольку стерические факторы не могут допустить непосредственного приближения таких больших гидратированных ионов к поверхности. Поведение  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов в процессе сорбции сильно различается, особенно в отношении к ионному фону. Различия в поведении анионов  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  объясняется, исходя из величины их зарядов и радиусов.

Из экспериментального материала следует, что не только анионы ведут себя по-разному в процессе сорбции, но и ОГ по-разному относятся к ним. В этой главе уделено особое внимание поведению изученных гидрогелей ОГ в процессе сорбции. Все сорбенты были исследованы в одинаковых условиях, приведенных выше. ОГ железа (III) и циркония (IV) ведут себя вполне аналогично по отношению к фосфат- и арсенат-ионам,  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионам в системах без фона и в хлоридных системах, а поведение ОГ хрома (III) резко отличается от поведения двух других по отношению ко всем анионам. Ранее уже отмечалось, что хромогель как сорбент имеет значительные отличия от ферро- и цирконогелей. Прежде всего, это касается скорости установления сорбционного псевдоравновесия. На хромогелях скорость установления сорбционного псевдоравновесия на порядок величины ниже, чем на ферро- и цирконогелях, хотя удельная поверхность хромогеля значительно выше:  $930 \text{ м}^2/\text{г}$  против 585 и 420 для ферро- и цирконогелей. Время установления псевдоравновесия сорбции фосфат-ионов на гидроферро- и гидроцирконогелях составляет  $5 \div 10$  минут при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , а на хромогелях достигает 24 часов в присутствии фоновых электролитов при температуре  $50^\circ\text{C}$ . В то же время для арсенат-иона, хоть он и является аналогом фосфата, не наблюдается разницы в скорости установления псевдоравновесия для всех трех ОГ,  $\tau_p$  составляет  $5 \div 10$  мин при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Скорость установления сорбционного равновесия для ферроцианид-ионов значительно меньше, чем для фосфат- и арсенат-ионов даже на ферро- и цирконогелях. Для  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ - и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов  $\tau_p$  на ферро- и цирконогелях повышается до 2 часов при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Присутствие ионного фона увеличивает  $\tau_p$  для сорбции  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  на хромогелях до 96 часов, а на феррогелях – до 24 часов; для  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -ионов – до  $3 \div 4$  дней при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Изотермы сорбции при  $50^\circ\text{C}$ , где  $A$  выражена в моль/г, принадлежат к 2L или 2H типу (таблица 2) и удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. В отличие от ферро- и цирконогелей, признаков образования второго сорбционного слоя не наблюдается. Из таблицы 3 видно, что при близких величинах  $pH_{oc}$  (12 и 13) величины  $A_{max}$  для фосфат-ионов на хромогеле выше, а  $K$  значительно ниже, чем для цирконо- и особенно феррогеля, т.е. фосфат-ионы как-будто обладают меньшим сродством к хромогелям, чем к ферро- и цирконогелям. Для иона  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  наблюдается обратная картина (таблица 4): значения  $A_{max}$  и  $K$  для сорбции на гидрохромогелях значительно выше, чем для сорбции данного аниона на ферро- и цирконогелях при тех же  $pH_{oc}$ . Разная скорость и характер сорбции анионов на гелях ОГ объясняется не столько разной величиной доступной для сорбции  $S_{уд}$ , сколько химическими свойствами этой поверхности.

Таким образом, хромогель может быть назван значительно более сорбционно активным по отношению к  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ : сорбция на хромогеле с  $pH_{oc}$  6 соответствует сорб-

ции на ферро- и цирконогелях с  $pH_{oc}$  4. Особенности поведения ферро-, цирконо- и хромогелей в процессах сорбции анионов объясняются с точки зрения лабильности (инертности) поверхностных аквакомплексов образующих ОГ металлов, скорости установления сорбционного равновесия и природы СК.

Обсуждаются данные, которые показывают, как взаимосвязаны число занятых сорбатом СЦ, концентрация сорбата и концентрация сорбента. При постоянных  $C_{исх}$  сорбата (фосфат-ионов) величина  $A$  следующим образом зависит от  $pH_{oc}$  и исходной концентрации сорбента ( $C_{Fe(OH)_3}$ ): увеличение  $C_{Fe(OH)_3}$  приводит к повышению извлечения сорбата, но при этом величина  $A$ , как в ммоль/г, так и в ммоль-центр/г, существенно не возрастает, так как сорбат распределяется на все большем количестве сорбента. Увеличение  $C_{Fe(OH)_3}$  расширяет пределы полного извлечения. Увеличение  $C_{исх}$  сорбата при постоянной  $C_{Fe(OH)_3}$  во всех случаях приводит к некоторому повышению величины  $A$  при всех  $pH_{oc}$  и  $C_{Fe(OH)_3}$ , что является проявлением ЗДМ. Однако число СЦ на поверхности феррогеля ограничено и не превышает 3,7 ммоль-центр/г (в условиях отсутствия ионного фона). С увеличением  $pH_{oc}$  ( $pH_{суп}$ ) величина  $A$ , выраженная в ммоль/г сильно уменьшается, тогда как  $A$ , выраженная в ммоль-центр/г уменьшается менее значительно, так как фосфат-ионы по мере увеличения  $pH$  занимают все большее количество СЦ. В области  $pH_{oc}$  6–10 величина  $A$  является приблизительно постоянной или наблюдается слабо выраженный максимум.

Поведение ксерогелей ОГ железа (III) и циркония (IV) в процессах сорбции фосфат- и арсенат-ионов подобно поведению соответствующих гидрогелей. Формы изотерм и зависимости сорбции от  $pH_{oc}$  остаются подобными соответствующим гидрогелям, а различаются только величины сорбции, которые приблизительно в 1,5 раза ниже, чем у гидрогелей. С ксерохромогелем дело обстоит иначе: различаются не только формы изотерм, поскольку появляются признаки образования 2-го слоя, но также изменяется время установления сорбционного псевдоравновесия: оно сокращается с 7 до 2 суток при  $20 \pm 2^\circ C$ . Величина сорбции, как и в случае ксероферро- и ксероциркогелей, уменьшается в 1,5 раза. Сравнение свойств ксерогелей показывает, что у хромоксерогелей плотность  $\rho$  на 20–30 % ниже, чем у ферроксерогелей, суммарный объем пор  $V_{\Sigma} \sim$  в 3 раза, а объем микропор  $V_m \sim$  в 2 раза превышают те же значения для ферроксерогелей.  $V_{\Sigma} + V_m$  у хромоксерогелей достигает  $1,9 \text{ см}^3/\text{г}$ . Возможно, такая высокая пористость способствует ускорению процесса сорбции.

Как выше было отмечено, по изменению  $pH_{ТНЗ}$  можно судить об изменениях кислотно-основных свойств поверхности оксигидроксида. Сорбция гидрофосфат-ионов приводит в случае всех трех гелей к существенному повышению  $pH_{ТНЗ}$  в среде 0,5 М NaCl и к относительно небольшим изменениям в среде 1,0 М NaCl, а сорбция дигидроарсенат-ионов, напротив, к существенному снижению  $pH_{ТНЗ}$ . Несмотря на то, что фосфат- и арсенат-ионы являются очень близкими аналогами, они по-разному влияют на свойства поверхности. Вероятно, имеет большое значение то, что мы имели дело с дважды протонированным арсенатом, но с монопротонированным фосфатом. Дигидроарсенат вносит на поверхность значительно меньший отрицательный заряд, и сам менее склонен присоединять протоны, чем гидрофосфат, и, возможно, склонен диссоциировать с отщеплением протонов ( $K_a = 10^{-7}$ ), в результате чего сорбированный дигидроарсенат подкисляет поверхность. Выдержка в среде электролита при нагревании приводит для гелей с сорбированным гидрофосфат-ионом к незначительному снижению  $pH_{ТНЗ}$  при обеих концентрациях фонового электролита. Для гелей с сорбированным дигидроарсенат-ионом аналогичная выдержка в подавляющем большинстве случаев приводит к некоторому повы-

шению  $pH_{ТНЗ}$ . Хромогель во всех случаях с сорбированными анионами или без них реагирует на обработку электролитами слабо. Это согласуется с ранее полученными данными о том, что хромогель, при обработке растворами электролитов сохраняет состав  $Cr(OH)_3$ , и кислотно-основные свойства его почти не изменяются. Было показано, что сорбированные дигидроарсенат- и гидрофосфат-ионы стабилизируют кислотно-основные свойства поверхности.

В заключение главы 3 дается обобщение всех полученных данных и закономерностей сорбции исследуемых анионов на гидрогелях ОГ железа (III), хрома (III) и циркония (IV). Используя данные об удельных поверхностях и величинах предельной сорбции, полученные в данной работе по фосфат-, и арсенат-ионам для гидрогелей ОГ железа (III), циркония (IV) и хрома (III) рассчитали удельное содержание СЦ. Удельное содержание СЦ, способных сорбировать фосфат, составляет для феррогеля – 3,60; для цирконогеля – 5,00; для хромогеля – 3,37  $nm^{-2}$ .

Цианидные комплексы железа сорбируются только на положительно заряженной поверхности, что говорит о доминирующей роли электростатического фактора в сорбции устойчивых анионов. При этом сорбция обоих анионов, по-видимому, не является ионным обменом на ОН-группах, т.к. изменение pH при сорбции не соответствует тому, которое должно быть при ионном обмене. В связи с этим мы предлагаем простую схему электростатической сорбции цианокомплексов железа в диффузной части ДЭС на границе слоев Гельмгольца и Гуи, или, во втором или третьем слое ДЭС согласно 4-х слойной модели. Поскольку цианокомплексы железа способны сорбироваться только на положительно заряженной поверхности, следовательно, они неспособны использовать те СЦ, которые используют фосфат- или арсенат-ионы. Число СЦ, используемое комплексным анионам  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  для феррогелей в системах без фона составляет  $(0,3 \div 1,6) \cdot 10^{-3}$ , в зависимости от  $pH_{oc}$ ; для цирконогелей в тех же условиях  $(0,2 \div 2,3) \cdot 10^{-3}$ ; для хромогелей –  $(0,7 \div 1,2) \cdot 10^{-3}$ . Число СЦ для  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  на феррогеле составляет  $(0,6 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$ ; для цирконогелей –  $(0,8 \div 1,9) \cdot 10^{-3}$ .

Проведенное исследование позволило сформулировать принципы подхода к выбору условий извлечения изученных анионов и условий, при которых можно избежать их сорбции:

1. Глубокое сорбционное извлечение фосфат- и арсенат-ионов (со степенью извлечения  $\geq 99\%$ ) возможно в области концентраций этих анионов от 2 до 7 ммоль/л в зависимости от условий приготовления сорбента или наличия ионной среды, при таком соотношении концентраций сорбата и сорбента, когда величина сорбции аниона не будет превышать 1 ммоль/г.
2. Наиболее эффективное извлечение фосфат- и арсенат-ионов гидрогелями достигается, если  $pH_{oc}$  гидрогеля находится в области 4-6; продолжительность операции извлечения не превышает 60 мин.
3. Присутствие солевого фона, содержащего катионы щелочных металлов, хлорид- и сульфат-ионы не препятствуют извлечению.
4. Практически полное извлечение гексацианоферрат (II, III)-ионов из водных растворов достигается при концентрации ионов, не превышающей 1 ммоль/л.
5. Наиболее эффективное извлечение гексацианоферрат (II, III)-ионов достигается, если  $pH_{oc}$  гидрогеля находится в области 4-6.
6. Сульфатный фон препятствует сорбции  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ -ионов.
7. Если целью является избежание сорбции вышеуказанных ионов, то следует заметить, что полностью избежать сорбции фосфат- и арсенат-ионов, по-видимому, не возможно;

уменьшить сорбцию можно сильным повышением pH среды. Сорбция гексацианоферрат (II, III)-ионов полностью прекращается при pH среды больше 9.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые исследована и описана статика сорбции фосфат- и арсенат-ионов и комплексных гексацианоферрат (II, III)-ионов из водных растворов аморфными гидрогелями железа (III), хрома (III) и циркония (IV) в зависимости от условий получения сорбента и характеристик раствора сорбата.
2. Установлено, что сорбционная емкость гидрогелей аморфных ОГ на 1-3 порядка превышает емкость соответствующих кристаллических сорбентов, а скорость установления сорбционного псевдоравновесия для аморфных ОГ железа (III) и циркония (IV) значительно выше, чем для кристаллических ОГ.
3. Установлено, что изотермы сорбции изученных ионов на гидратированных аморфных ОГ описываются уравнением Ленгмюра; рассчитаны величины максимальной сорбции и константы K уравнения Ленгмюра.
4. Получены экспериментальные доказательства того, что фосфат- и арсенат-ионы образуют внутрисферные сорбционные комплексы, гексацианоферрат (II, III)-ионы, напротив, внешнесферные сорбционные комплексы, а именно: сорбции фосфат- и арсенат-ионов не препятствует присутствие Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов, они сорбируются во всем изученном интервале pH и не десорбируются с поверхности растворами электролитов, тогда как гексацианоферрат (II, III)-ионы сорбируются только в области положительного заряда поверхности, величины их сорбции резко снижены в присутствии Cl<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-ионов, и они практически полностью десорбируются с поверхности растворами электролитов.
5. Сформулированы принципы подхода к выбору условий извлечения изученных анионов, которые заключаются в том, что найдены оптимальные условия глубокого извлечения в отношении концентраций сорбата, сорбента, ионного фона и pH среды.

### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Печенюк, С.И. Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей / С.И. Печенюк, Ю.П. Исаева // Жур. физ. химии. – 2002. – Т. 76, – №9, – С. 1652–1656.
2. Печенюк, С.И. Оценка удельного содержания и природы сорбционных центров оксигидроксидов железа (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // Изв. РАН. Серия хим. 2005. – №8. – С. 1736–1741.
3. Печенюк, С.И. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксидов железа (III) и хрома (III) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов // Известия Челябинского научного центра УрО РАН. – 2004. – Вып. 3(24). – С. 62–66.
4. Печенюк, С.И. Пористость некоторых ксерогелей оксигидроксидов железа (III), хрома (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Ю.В. Иванов // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51. – №2. – С. 233–236.
5. Печенюк, С.И. Сорбция ионов [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> из водных растворов на поверхности оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // Жур. физ. химии. – 2006. – Т. 80. – №10 – С. 1902–1907.
6. Семушина, Ю.П. Кислотно-основные свойства поверхности гидрогелей оксигидроксидов железа (III), циркония (IV) и хрома (III) / Ю.П. Семушина, С.И. Печенюк // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – №7(62). – С. 244–247.

7. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe (III), Zr (IV) и Cr (III) из водных растворов электролитов / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // Жур. физ. химии. – 2007. – Т. 81. – №8. – С. 1473–1478.
8. Печенюк, С.И., О природе сорбционных центров гидрогелей оксигидроксидов Fe (III) и Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич // II Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в III тысячелетии»: сб. науч. тр. – Томск, 2003. – С. 62–66.
9. Печенюк, С.И. Новые направления исследования гелей (2001-2005 гг.) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, В.В. Семушин, В.Н. Наконечный, Л.Ф. Кузьмич // Наука и развитие технобиосферы Заполярья: сб. науч. тр. – Апатиты, 2005. – С. 118–121.
10. Печенюк, С.И. Адсорбция фосфат-ионов на поверхности феррогелей / С.И. Печенюк, Ю.П. Исаева // VIII Всероссийского Симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии и капиллярному электрофорезу: тез. докладов. – Москва, – 2001. – С. 91.
11. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов оксигидроксидами железа (III) из водно-солевых сред / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // Научная конференция ИХТРЭМС КНЦ РАН: тез. докладов. – Апатиты, – 2003. – С. 138–139.
12. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат-ионов оксигидроксидами железа (III) из водно-солевых сред / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // I Международный форум «Аналитика и Аналитики»: тез. докладов. – Воронеж, – 2003. – С. 110.
13. Pechenyuk, S.I. Iron (III), chromium (III) and zirconium (IV) xerogels as porous solids / S.I. Pechenyuk, Yu.P. Semushina // The European Ceramic Society «Nanoparticles, nanostructures & nanocomposites»: Topical Meeting – Saint-Petersburg, Russia, – 2004. – P. 64.
14. Печенюк, С.И. Сорбция ионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3(4)-}$  из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 77.
15. Печенюк, С.И. Сорбция фосфат- и арсенат-ионов из водных растворов на поверхности гидрогелей оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 76.
16. Печенюк, С.И. Изучение сорбции на гидрогелях оксигидроксидов Fe (III), Cr (III), Zr (IV), Ti (III), Al (III) и In (III) / С.И. Печенюк, Семушина Ю.П. // X Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности»: тез. докладов. – Москва, – 2005. – С. 75.
17. Печенюк, С.И. Сорбция анионов свежесаженными оксигидроксидами Fe (III), Zr (IV) и Cr (III) / С.И. Печенюк, Семушина Ю.П. // X международная конференция «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии»: тез. докладов. – Москва, – 2006. – С. 146.