



УДК 541.183.57:546.82/.83

Сорбция оксалат- и карбонат-ионов на цирконогелях

Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Семушина Ю.П., Кадырова Г.И.

Учреждение РАН Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра, Апатиты, Академгородок

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Аннотация

Изучена сорбция оксалат- и карбонат-ионов при индивидуальном и совместном присутствии на свежесожденных гидрогелях оксигидроксида циркония(IV) в интервале pH осаждения 4-11 и исходных концентраций анионов $(1-60) \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹, в присутствии NaCl и Na₂SO₄ при ионной силе 0.5, а также в отсутствии фонового электролита. Установлено, что изотермы сорбции обоих анионов описываются уравнением Ленгмюра, в том числе для оксалата в присутствии карбоната. Определены параметры уравнения Ленгмюра для сорбции при различных pH осаждения и фоновых электролитов. Найдено, что величины A_{∞} и K сильно зависят от pH осаждения цирконогеля (плавно уменьшаются с его увеличением), но очень мало зависят от присутствия сульфат- и хлорид-ионов. Присутствие карбонат-ионов сильно подавляет сорбции оксалата. Сорбционная активность цирконогелей зависит от ряда характеристик исходной соли циркония(IV).

Ключевые слова: сорбция, оксалат-ион, карбонат-ион, гидрогель оксигидроксида циркония(IV), изотерма, сорбционный фронт, конкуренция

Oxalate- and carbonate-ion sorption on freshly prepared zirconium(IV) oxyhydroxide gels in the range of precipitation pH 4-11 and initial concentration $(1-60) \times 10^{-3}$ mole per l at background electrolyte NaCl and Na₂SO₄ by ionic strength 0.5 and without background electrolyte has been investigated. It was determined that sorption isotherms of both ions are described by Langmuir equation, including oxalate sorption in carbonate presence. Langmuir equation parameters are determined for different precipitation pH and background electrolytes. It was found that A_{∞} and K values are very strongly depended on precipitation pH (they are diminished smoothly at pH increasing), but very small from sulphate- and chloride-ion presence. Carbonate-ion presence depresses the oxalate sorption. Zirconogel sorption activity depends from the characteristics of initial zirconium(IV) salt.

Keywords: sorption, oxalate-ion, carbonate-ion, zirconium(IV) oxyhydroxide hydrogel, isotherm, pH-dependence, competition

Введение

Как мы уже указали в работе [1], интерес к сорбции оксалат-ионов минеральными сорбентами связан с очисткой стоков переработки отходов ядерного топлива от хромат-ионов ввиду совместного их присутствия в этих стоках [2, 3]. В нашей предыдущей работе [1] была изучена сорбция оксалат-ионов на гидрогелях оксигидроксида железа (III) (феррогелях) и показано, что оксалат-ионы сорбируются феррогелями с образованием внутрисферных сорбционных комплексов в интервале pH суспензии (pH_{сусп}) от 4 до 9.5, и что присутствие значительных концентраций хлорид- и сульфат-ионов не препятствует сорбции оксалата феррогелями. Ранее мы

установили, что сорбционные свойства гидрогелей оксигидроксида циркония (IV) (цирконогелей) в отношении фосфат- и арсенат-ионов очень сходны с сорбционными свойствами феррогелей, но их сорбционная активность несколько выше [4]. Как известно, оксигидроксид циркония является если и не широкоупотребительным на практике материалом для получения сорбентов, то, во всяком случае, таким материалом, который широко изучается с перспективой практического применения. Можно предполагать, что в специальных случаях эти сорбенты могут найти применения, хотя для широкомасштабного употребления они, вероятно, слишком дороги.

Карбонат-ионы в качестве сорбатов не пользуются большим вниманием исследователей, несмотря на то, что в водных растворах поистине являются вездесущими. При теоретических исследованиях их присутствие попросту стараются исключить, а для сорбции ионов с таким высоким сорбционным сродством к оксигидроксидам, как фосфат- и арсенат-ионы, их присутствие, как мы убедились [4], не играет роли. Однако в случае оксалат- и хромат-ионов это может быть не так.

Целью настоящей работы являлось изучение сорбции оксалат-ионов цирконогелями из водных растворов в присутствии электролитов с конкурирующими анионами: хлорида, сульфата и карбоната натрия.

Эксперимент

В качестве сорбентов были использованы свежееосажденные гидрогели оксигидроксида циркония (IV), полученные из трех различных образцов нитрата циркония, химический состав которых приведен в таблице 1. Кроме того, для характеристики исходных образцов и оксигидроксилов использовали ИК-спектры, приведенные на рисунке 1. ИК-спектры образцов получали на спектрометрах Specord M80 и Nicolet 6700 FT-IR в области $4000-400 \text{ см}^{-1}$ в таблетках с KBr.

Получение гидрогелей производили из раствора, как описано в работе [5]. При сорбции применяли фазовое отношение Т:Ж = 1:200, т.е. 5 г/л $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. В качестве фоновых электролитов использовали, как и ранее, хлорид и сульфат натрия (х.ч.). Исходные растворы сорбата приготавливали путем разбавления необходимых аликвот титрованных растворов $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ водой с добавлением нужного количества фонового электролита до 100 мл, прибавляя затем 25 мл суспензии, содержащей 0.625 г отмытого от маточного раствора цирконогеля. Исходные концентрации сорбата контролировали, отбирая пробы из раствора оксалата с фоновым электролитом и затем умножая полученные значения на 0.8. Содержание оксалат-ионов в исходном растворе и фильтрате определяли, отбирая пробы раствора и титруя их перманганатом калия в сернокислой среде [6]. Относительная погрешность определения оксалат-ионов в растворе составляет 2-3%; метод титрования позволяет определять до 10^{-5} М оксалата. Сорбционное равновесие устанавливается очень быстро (за $\leq 0.5 \text{ ч}$ при $20 \pm 2^\circ\text{C}$). Использовали интервал pH_{oc} от 4 до 11, интервал значений ионной силы - от 0 до 0.5 (0, 0.1, 0.25, 0.5). Интервал исходных концентраций оксалат-ионов – $(1 \div 60) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Величину сорбции рассчитывали по формуле:

$$A = [(C_{\text{исх}} - C_{\text{р}}) V] / m \quad (V - \text{объем суспензии в л, } m - \text{масса сорбента в г})$$

Получены следующие экспериментальные данные: изотермы сорбции оксалат-ионов на цирконогелях с pH_{oc} 4, 5, 5.5, 6, 7, 8, 9, 10 и 11 в присутствии хлорида и сульфата натрия при ионной силе 0.5; зависимости величины сорбции от

pH_{oc} при разных исходных концентрациях; зависимости величины сорбции от ионной силы для обоих фоновых электролитов для pH_{oc} 6 (середина интервала pH_{oc}). Результаты приведены в таблицах 2-4 и на рисунках 3-5.

Таблица 1 Характеристики исходных препаратов образцов нитрата циркония

№ образца	Дата изготовления, фирма-изготовитель	Остаток от прокаливания при 900°C, ZrO ₂ , масс. %	Мол. масса	pH раствора (6г в 100 мл)	Брутто-состав
1	1982, Реахим	44.40	277	~2	Zr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ ·1.7H ₂ O
2	2009г., Acros Organics, USA	35.97	342.5	1.15	Zr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O·1HNO ₃
3	2009, Россия	37.71	326	1.44	Zr(OH) ₂ (NO ₃) ₂ ·4.3H ₂ O

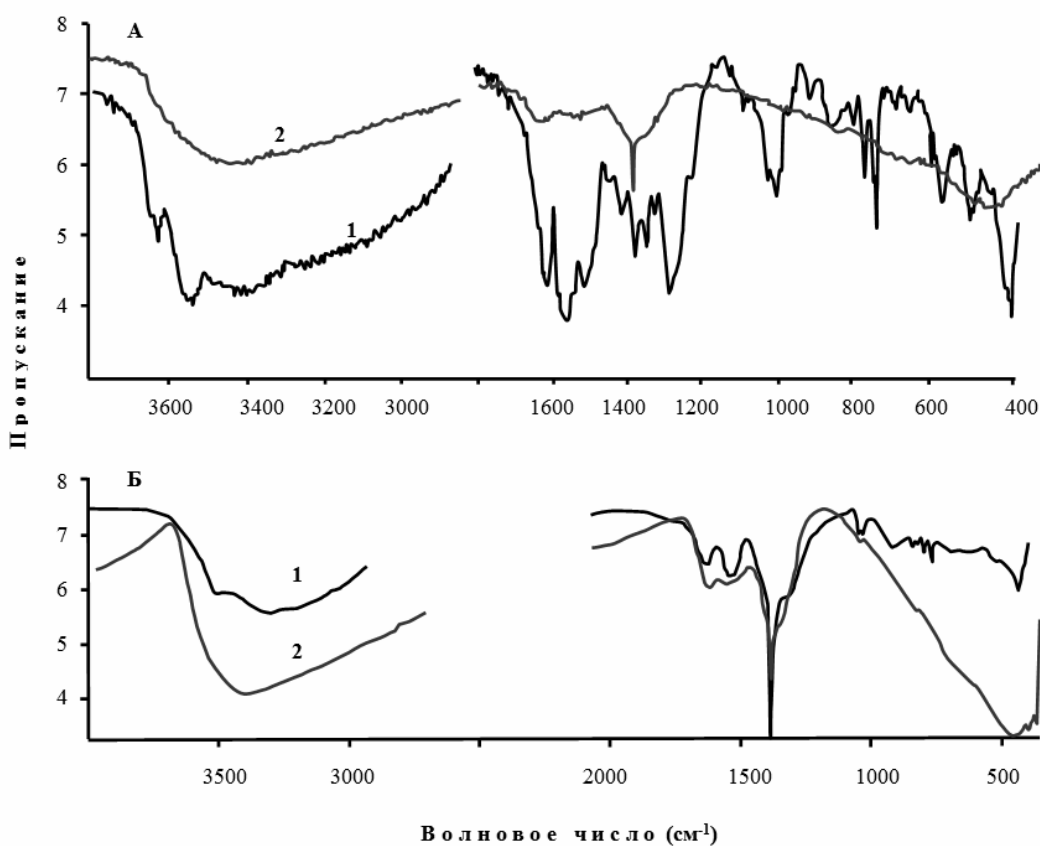


Рис. 1 ИК-спектры образцов: исходных солей Zr(IV), образец №1 – 1А, образец №2 - 1Б; оксидроксидов с pH_{oc} 6, полученных из образца №1 – 2А, из образца №2 – 2Б

Чтобы определить степень влияния карбонат-ионов на сорбцию оксалата, был проведен ряд экспериментов по сорбции этих анионов при совместном присутствии на гидрогеле с pH_{oc} 5.5, для которого наблюдается достаточно высокая сорбция при том, что его осаждение и отмывка происходят без заметных потерь сорбента, на что приходится вводить поправку, например, при pH_{oc} 4.

Таблица 2. Зависимость величины сорбции оксалат-ионов от pH_{oc} (без фона, $C_{исх} = 10.22 \text{ ммоль л}^{-1}$)

pH_{oc}	$pH_{сусп}$	$C_p, \text{ моль л}^{-1} \times 10^3$	$A, \text{ моль г}^{-1} \times 10^3$	% извл
4	7.49	3.89	1.58	62.0
5	7.88	4.00	1.21	60.0
6	8.19	4.44	1.12	56.4
7	8.39	4.89	1.03	52.1
8	9.01	5.30	0.95	48.1
9	9.25	6.67	0.68	34.6

Таблица 3. Зависимость величины сорбции оксалат-ионов от концентрации электролита ($pH_{oc} 6$)

$C_{исх} \text{ моль л}^{-1} \times 10^3$	Электролит	$C_{эл}, \text{ моль л}^{-1}$	$pH_{сусп}$	$C_p, \text{ моль л}^{-1} \times 10^3$	$A, \text{ моль г}^{-1} \times 10^3$
9.96	NaCl	0.100	8.32	3.60	1.23
9.76		0.250	8.04	3.28	1.25
9.96		0.500	8.01	3.00	1.34
9.92	Na ₂ SO ₄	0.017	8.21	3.90	1.16
9.99		0.083	8.86	3.86	1.18
9.76		0.167	8.56	3.74	1.16

Таблица 4. Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции оксалат-ионов на цирконогелях

Исходный образец	pH_{oc}	Фоновый электролит			
		NaCl		Na ₂ SO ₄	
		$A_{\infty}, \text{ моль г}^{-1} \times 10^3$	$K, \text{ л моль}^{-1} \times 10^{-3}$	$A_{\infty}, \text{ моль г}^{-1} \times 10^3$	$K, \text{ л моль}^{-1} \times 10^{-3}$
Образец 1	4	2.53	1.81	2.88	2.09
	5	2.30	1.93	2.019	2.12
	5.5*	2.08	1.69	2.17	2.08
	6	2.15	1.23	1.82	1.83
	7	1.74	1.15	1.73	1.18
	8	1.26	1.02	1.43	0.72
	9	1.24	0.99	1.09	0.78
	10	1.00	0.87	0.83	0.56
Образец 2	4	-	-	1.69	2.34
	5	1.39	2.65	1.32	1.65
Образец 3	5.5	1.17	2.19	1.20	1.62
	6	-	-	1.05	1.61
	7	0.97	2.37	0.97	1.16
	8	-	-	0.63	1.17
	9	0.5	0.61	0.29	1.00
	6	1.31	2.27	1.39	0.56

*) Для системы без дополнительного ионного фона $A_{\infty} = 1.68 \times 10^{-3} \text{ моль г}^{-1}$, $K = 1834 \text{ л моль}^{-1}$.

Получали изотермы сорбции двух ионов при совместном присутствии, когда исходная концентрация карбонат-ионов была постоянна (2.68 и 5.35 ммоль/л). Для определения концентраций оксалата в равновесном растворе пользовались вышеуказанным методом титрования перманганатом, а для определения концентрации карбоната углекислый газ из аликвоты раствора отгоняли в 0.1 М раствор бескарбонатной щелочи, пользуясь установкой, изображенной на рисунок 2, и титровали 0.1 М раствором фиксанальной HCl по метилоранжу и фенолфталеину [7]. Из смешанного карбонатно-оксалатного раствора отгоняли CO₂ из раствора, прибавляя к нему раствор KMnO₄ в серной кислоте и нагревая смесь до 60-70°C. После титрования HCl получали концентрацию карбоната, вычитая из полученного результата концентрацию оксалата, полученную предварительным титрованием.

Сорбция карбонат-ионов из растворов без фона, 0.5 M NaCl и 0.1667 M Na₂SO₄ в области исходных концентраций CO₃²⁻ от 0.6x10⁻³ до 17x10⁻³ моль·л⁻¹ происходит практически полностью (остаточная концентрация не превышает 10⁻⁵ моль·л⁻¹, а величина сорбции достигает 3·10⁻³ моль·г⁻¹ (0.42 моль·моль⁻¹ ZrO(OH)₂), для цирконогелей, полученных из препарата №2 при рН_{ос} 5.5, 7 и 9. При этом рН_{суп} изменяется в пределах от 4.7 до 11.

На рис. 5 представлена изотерма сорбции оксалат-ионов в присутствии постоянной исходной концентрации карбонат-ионов.

Таблица 5. Параметры изотерм сорбции при конкурентной сорбции оксалат- и карбонат-ионов. С_{исх} карбонат-ионов, ммоль/л: 1 - 2.68; 2 - 5.35

Номер	A _{∞ox} , моль·г ⁻¹ x10 ³	K _{ox} , л·моль ⁻¹ x10 ⁻³	A _{∞Σ} моль·г ⁻¹ x10 ³	K _Σ , л·моль ⁻¹ x10 ⁻³
1	1.14	2.92	1.78	0.36
2	0.76	1.11	1.76	0.61

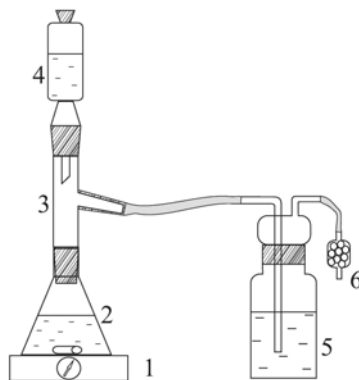


Рис. 2. Установка для отгонки CO₂ из раствора. 1 – магнитная мешалка; 2 – колба с равновесным раствором сорбата; 3 – переходник; 4 – капельная воронка с раствором серной кислоты; 5 – склянка Дрекслея с 0.1 М раствором NaOH; 6 – трубка с гранулированной NaOH. Шлифы заштрихованы

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции оксалат-ионов на ОГ циркония (IV) без фона и на фоне хлорида и сульфата натрия, как и в случае ОГ железа (III), имеют характер изотерм высокого сродства (рисунок 3) и хорошо описываются уравнениями типа уравнения Ленгмюра. Концентрация ионного фона также влияет на параметры уравнения очень незначительно. Наиболее важными условиями, определяющими величину сорбции,

являются величина pH_{oc} , что мы наблюдали и раньше [1, 4], и природа исходного препарата, применяемого для получения цирконогеля. Область $pH_{суп}$, в которой происходит сорбция оксалат-ионов, для цирконогелей является более широкой, чем в случае феррогелей [1] (рисунок 4), отчетливое снижение сорбции наблюдается только при $pH_{суп} > 9.5$. В остальном картины сорбции на ферро- и цирконогелях являются очень схожими.

Наилучшими сорбционными свойствами обладают гели, полученные из образца №1, а наихудшими из трех – полученные из образца №2. Рентгенодифракционный анализ показал, что основной фазой в образце №1 является $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 1.325H_2O$, согласно [8], а в образцах №2 и №3 – $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4.7H_2O$, согласно [9]. ИК-спектр образца №1, согласно [10], соответствует $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$, а образцов №2 и 3 – $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4.7H_2O$ [10]. Кроме того, образец №2 содержит примесную фазу состава $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 1.32H_2O$, а образец №3 – $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 1.5H_2O$ и $Zr(OH)_3NO_3$ [10], содержание которых составляет около 5%. Помимо этого, pH -метрические данные показали, что образец №2 содержит примесь азотной кислоты (~1 моль/моль соли, таблица 1).

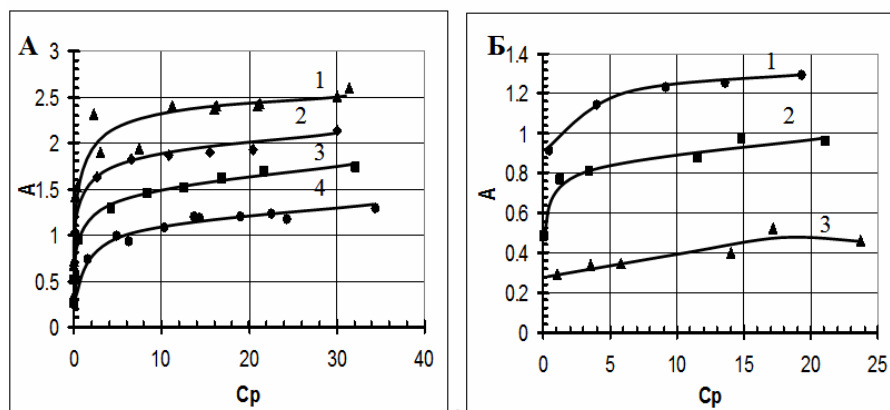


Рис. 3. Изотермы сорбции оксалат-ионов на гидроцирконогелях, полученных из образцов нитрата цирконила №1 (А) и №2 (Б:2, 3) и №3 (Б: 1). pH_{oc} : А: 1 – 4; 2 – 5.5; 3 – 7; 4 – 9; Б: 1 – 6; 2 – 7; 3 – 9. Фоновый электролит – NaCl, $I=0.5$. C_p – равновесная концентрация оксалат-ионов, моль $л^{-1} \cdot 10^3$; А – сорбция, моль $г^{-1} \cdot 10^3$

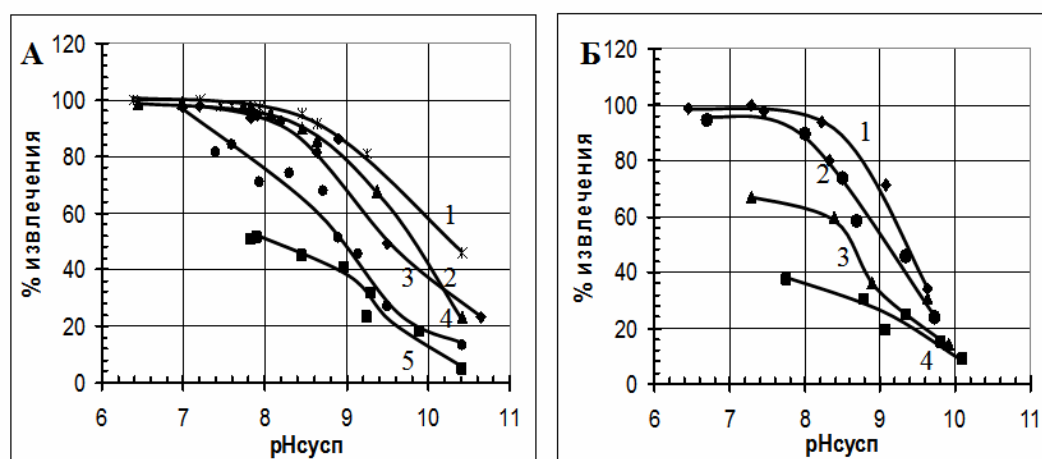


Рис. 4. Сорбционные фронты для оксалат-ионов на гидроцирконогелях, полученных из образцов нитрата цирконила №1 (А) и №2 (Б) в присутствии Na_2SO_4 ($I = 0.5$). Исходные концентрации оксалат-ионов, моль $л^{-1} \cdot 10^3$: А: 1 – 1.25; 2 – 2.5; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; Б: 1 – 2.5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20

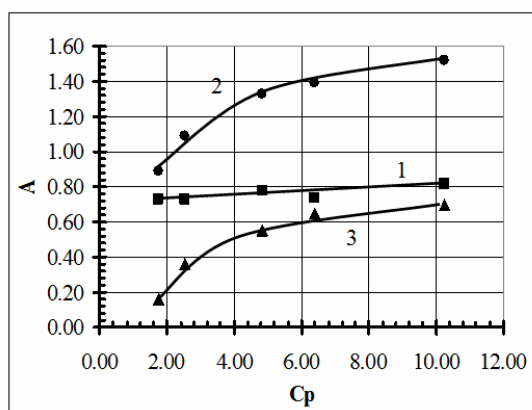


Рис. 5. Изотермы конкурентной сорбции оксалата и карбоната на гидрогеле оксигидроксида циркония с pH_{oc} 5,5 при постоянной исходной концентрации карбонат-ионов 5.35×10^{-3} моль $л^{-1} \times 10^3$. 1 – суммарная изотерма сорбции карбонат- и оксалат-ионов; 2 – изотерма сорбции карбонат-ионов; 3 – изотерма сорбции оксалат-ионов. C_p – суммарная равновесная концентрация ионов, моль $л^{-1} \times 10^3$
 A – сорбция, моль $г^{-1} \times 10^3$

Образцы гидрогелей, полученные при одних и тех же pH_{oc} (4, 6, 9) и прочих равных условиях, после высушивания при комнатной температуре на воздухе изучили методом ИК-спектроскопии. Приведенные на рисунке 1 ИК-спектры образцов исходных солей свидетельствуют об их значительных структурных различиях. Образцы цирконогелей (таблице 6) содержат остаточный, не до конца отмытый нитрат-ион, который может быть связан как с цирконием, так и с натрием. Интенсивность полосы поглощения при 1385 см^{-1} , соответствующей координированному нитрат-иону, уменьшается с увеличением pH_{oc} и при pH_{oc} 9 она почти незаметна. На ИК-спектрах образцов с сорбированным оксалатом (величины сорбции 1.23, 1.12 и $0.685 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно), полученных в тех же условиях (на рисунке 1а приведен пример для pH_{oc} 6), хорошо видны полосы поглощения, соответствующие сорбату, см^{-1} : $\nu_{as}(\text{C}=\text{O}) - 1680$; $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C}) - 1420$; $\nu_s(\text{C}-\text{O}) + (\text{O}-\text{C}=\text{O}) - 1280$; $(\text{O}-\text{C}=\text{O}) + \nu(\text{M}-\text{O}) - 790$. Интенсивность полос поглощения оксалата убывает соответственно величине сорбции. При этом полосы поглощения нитрат-иона исчезают.

Таблица 6. Характеристические частоты полос поглощения (см^{-1}), найденные для цирконогелей, полученных из препарата №1

pH_{oc}	H_2O	NO_3^- -группа	CO_3^{2-} -группа	Zr-O
4	3400, 1640	1385, 1360	1520	440
6	3400, 1640	1385, 1350	1520	440
9	3400, 1620	1385, 1340	1540	440

Аналогично были приготовлены образцы цирконогелей из препарата №2 (на рисунке 1б пример для pH_{oc} 6). Поскольку интенсивность полос поглощения, соответствующих нитрату натрия, здесь значительно выше, чем в предыдущем случае, образцы цирконогелей были проанализированы на содержание ионов NO_3^- и Na^+ . Оказалось, что молярное отношение $\text{ZrO}_2:\text{NO}_3^-$ в этих образцах равно 1:0.31, 1:0.165 и 1:0.048, для pH_{oc} 4, 6 и 9, соответственно. Согласно ранее полученным данным [11], для соответствующих образцов цирконогеля, полученных из препарата №1, это отношение составляло 1:0.25, 1:0.19 и 1:0.12. Следовательно, различие

между гелями, полученными из препаратов №№ 1 и 2, нельзя объяснить присутствием неотмытого нитрат-иона, а скорее унаследованной структурой. При этом количество соадсорбированного Na^+ возрастает с увеличением pH_{oc} , и соотношение $\text{ZrO}_2:\text{Na}^+$ составляет, соответственно, для образцов из препарата №2 1:0.99, 1:1.62 и 1:1.39. Избыток ионов натрия относительно нитрат-ионов вызван сорбированной щелочью.

Величины A_∞ для этих гелей устойчиво снижены в 1.5 раза по сравнению с гелями, полученными из образца №1. Образец №3 показывает промежуточные результаты. Из этого следует, что катионы циркония в растворе и ОГ отчасти наследуют структурные характеристики исходной соли. Есть основание полагать, что при длительном хранении нитрат циркония отчасти утрачивает кристаллизационную воду, а возможно, и часть кислотных остатков за счет выветривания. В результате этого ионы циркония соединены гидроксильными и кислородными мостиками, что создает фрагменты полимерных металл-оксидных цепей [12], которые при растворении сохраняются и в таком же виде переходят в состав цирконогеля. Получается, что, чем более гидрогель полимеризован, тем лучше его сорбционные свойства. Из этого вытекает еще одно, практически важное следствие: при получении сорбентов на основе ОГ циркония всегда следует предварительно изучать состав исходной соли и делать контрольные эксперименты, в противном случае на воспроизводимость результатов не следует рассчитывать.

Однако тенденции изменения сорбционных характеристик в зависимости от pH_{oc} в случае образцов 1 и 2 одинаковы: величины A_∞ и K плавно уменьшаются с увеличением pH_{oc} . В присутствии хлоридного и сульфатного фона эти величины так близки, что нет оснований говорить о более сильном влиянии того или другого электролита. Интересно также отметить, что $\text{pH}_{\text{суп}}$ при сорбции на гелях, полученных из препарата №2, при одном и том же pH_{oc} и равных равновесных концентрациях сорбата, на 0.2-1.0 ед. pH выше, чем для гелей из образца №1.

Известно, что в естественных условиях в солевых растворах (морская вода) концентрация карбонат-ионов достигает 2-3 ммоль \cdot л $^{-1}$ [13]. Ранее мы изучили сорбцию карбонат-ионов из растворов гидрогелями оксигидроксидов железа и алюминия [14] и нашли, что величина сорбции карбонат-ионов достигает 0.3 моль \cdot моль $^{-1}$ для феррогелей и 0.76 моль \cdot моль $^{-1}$ для алюмогелей, причем насыщение сорбента достигается при $C_{\text{исх}} < 40$ ммоль \cdot л $^{-1}$. Приведенные на рисунке 5 изотермы сорбции оксалат- и карбонат-ионов при совместном присутствии показывают, что, если исходная концентрация карбоната постоянна, то и его сорбция при всех концентрациях оксалата остается приблизительно постоянной, а сорбция оксалата растет по мере роста его исходной концентрации. Поскольку карбонат- и оксалат-ионы обладают равным зарядом и занимают, по-видимому, одни и те же сорбционные центры, мы сочли возможным представить изотермы суммарной сорбции обоих ионов. Обе они описываются уравнением Ленгмюра. Приводим параметры уравнения Ленгмюра, рассчитанные для двух случаев постоянной исходной концентрации карбонат-ионов, приведены в табл.5, при сорбции без фона, на цирконогеле, полученном из образца №2 при pH_{oc} 5.5. Соответствующие параметры для сорбции карбоната при индивидуальном присутствии: $A_\infty = 2.64 \times 10^{-3}$ моль \cdot г $^{-1}$, $K = 404$ л \cdot моль $^{-1}$.

Из таблицы 6 видно, что суммарная сорбция находится на уровне сорбции оксалата на том же геле, но значительно ниже, чем сорбция карбоната при индивидуальном присутствии. Это подтверждает, что оба вида анионов сорбируются на одних и тех же сорбционных центрах. Сорбция же оксалата значительно снижена, и тем больше, чем выше концентрация карбонат-ионов. Следовательно, карбонат-

ионы значительно подавляют сорбцию оксалат-ионов. Тем не менее, процесс сорбции оксалата не подавляется полностью даже при относительно высокой концентрации карбоната.

Заключение

1. Оксалат-ионы хорошо сорбируются цирконогелями с pH_{oc} в области 4-9 и $pH_{суп}$ 6-8.5.
2. Сорбция оксалат-ионов цирконогелями хорошо описывается уравнением Ленгмюра; параметры уравнения плавно уменьшаются с увеличением pH_{oc} .
3. Сорбционная активность цирконогелей сильно зависит от характеристик исходной соли, применяемой для их получения.
4. Присутствие карбонат-ионов в растворе сильно подавляет сорбцию оксалат-ионов на цирконогелях.

Список литературы

1. Печенюк С.И. Сорбция оксалат-ионов на феррогелях / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич, Ю.П. Семушина // Сорбц. и хроматогр. процессы. – 2010. – Т. 10. – Вып. 1. – С. 61-68.
2. Mesuere K. Chromate and oxalate adsorption on goethite. I. Calibration of surface complexation models / K. Mesuere, W. Fish // Environ. Sci. Technol. – 1992. – V. 26. – n. 12. – P. 2357-2364.
3. Mesuere K. Chromate and oxalate adsorption on goethite. II. Surface complexation modeling of competitive adsorption / K. Mesuere, W. Fish // Environ. Sci. Technol. – 1992. – V. 26. – n. 12. – P. 2365-2370.
4. Семушина Ю.П. Сорбция анионов из водных растворов гелеобразными оксигидроксидами железа (III), хрома (III) и циркония (IV): автореф. дис. канд. хим. наук: / Семушиной Юлии Петровны. – Челябинск (ЮУрГУ), 2009.
5. Печенюк С.И. Оценка удельного содержания сорбционных центров оксигидроксидами железа (III) и циркония (IV) / С.И. Печенюк, Ю.П. Семушина, Л.Ф. Кузьмич. Изв. РАН. Сер. хим. – 2005. – № 8. – С. 1736-1741.
6. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. / Г. Шарло М.-Л.: «Химия», 1965. – 976 с.
7. Фритц Дж. Количественный анализ. / Дж. Фритц, Г. Шенк. Количественный анализ. М. «Мир», 1978. – 557 с. [J.S. Fritz, G.H. Schenk. *Quantitative Analytical Chemistry*. Allyn & Bacon, Inc. Boston, 1974].
8. ICPDS-ICDD, 2002.
9. Rocherulle P.B. Structural analysis of zirconium hydroxide nitrate monohydrates by X-ray powder diffraction / P.B. Rocherulle, J. Rius, D. Louter. // J. Solid State Chem. – 1997. – V. 128. – P. 295-304.
10. Говорухина О.А. Политерма системы $ZrO_2 - HNO_3 - H_2O$ / О.А. Говорухина, С.Д. Никитина, В.И. Брусенцова, В.А. Маслобоев. // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35. – №12. – С. 3174-3177.
11. Печенюк С.И. Изменение состава гидрогелей оксигидроксидами металлов при старении в растворах электролитов / С.И. Печенюк, Л.Ф. Кузьмич. // Журн. неорг. химии. – 2000. – Т. 45. – №9. – С. 1462-1467.

12. Scherer G.W. Structure and properties of gels / G.W. Scherer. // *Cement and Concrete Research*. – 1999. – V. 29. – P. 1149-1157.

13. Хорн Р. Морская химия. / Р.Хорн. Морская химия. М. «Мир», 1972. – 398 с. [R.A.Horne. *Marine Chemistry*. D.J.Wiley and Sons Inc. N.-Y. – London- Sydney, 1969].

14. Печенюк С.И. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа (III) и алюминия / С.И. Печенюк, Н.А. Будникова. // *Вестник ЮУрГУ. Математика, физика, химия*. – 2006. – №7. – С.233-238.

Печенюк София Ивановна – профессор, д.х.н., главный научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Кузьмич Любовь Филипповна – научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Семущина Юлия Петровна – младший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Кадырова Галиябану Измаиловна - к.х.н., старший научный сотрудник Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Апатиты

Pechenyuk Sofia I. - The Professor, Doctor of chemical Sciences, the main scientific employee of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V.Tananaev, e-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru

Kuz'mich Lubov Ph. – research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev

Semushina Julia P. - junior research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev

Kadyrova Galiyabanu I. – major research fellow of Institute of Chemistry and Technology of rare Elements and mineral raw Materials of the Name of I.V. Tananaev