

Ю.С. Дзязько, Л.М. Рождественская, С.Л. Василюк

## ПОДВИЖНОСТЬ АНИОНОВ Cr(VI) В ФАЗЕ АМФОТЕРНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА

*Методом импедансной спектроскопии исследованы гидрогель и ксерогель гидратированного диоксида циркония, содержащего Cr(VI), полученные из катион- и анионзамещенных форм ионита. Показано, что сложный состав амфотерного неорганического ионита, а также протонизация его функциональных групп, оказывающая значительное влияние на величину его электрической проводимости, не позволяют оценить подвижность сорбированных ионов. Тем не менее эффективные значения внутридиффузионной подвижности Cr(VI) могут быть получены кинетическим методом: коэффициенты диффузии, соответствующие обмену Cr(VI) → OH, составляют  $8,57 \cdot 10^{-12}$  –  $6,85 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с для гидрогеля и  $3,33 \cdot 10^{-13}$  –  $5,45 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с – для ксерогеля в зависимости от концентрации сорбата.*

Электродеионизация является перспективным методом для извлечения токсических неорганических примесей из разбавленных растворов, образующихся в результате ряда технологических циклов. Этот метод позволяет одновременно осуществлять непрерывную очистку раствора и концентрирование извлекаемых компонентов [1]. К одним из основных факторов, определяющих эффективность электродеионизации, следует отнести высокую подвижность ионов в фазе ионита [2 – 4]. Для электродеионизационного извлечения многовалентных ионов из водных растворов обычно используют слабосшитые ионообменные смолы [2 – 4] либо гидрогели неорганических ионитов [5].

В присутствии окисляющего агента ионообменные смолы, особенно анионообменные, подвержены деструкции [6]. В отличие от полимерных материалов, неорганические иониты характеризуются высокой стабильностью по отношению к окислителям, и в перспективе могут использоваться в электродеионизационных процессах для извлечения ионов-окислителей, таких, например, как Cr(VI).

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования были выбраны амфотерные иониты на основе гидратированного диоксида циркония ( $ZrO_m(OH)_p \cdot nH_2O$ , далее ГДЦ), поскольку известно, что материалы указанного типа обладают высоким сорбционным сродством к ионам Cr(VI) [7].

Синтез ионитов включал приготовление золя ГДЦ путем постепенного прибавления 1 М NH<sub>4</sub>OH к 1 М ZrOCl<sub>2</sub> при интенсивном перемешивании. Соотношение исходных объемов растворов составляло 1:1, тем-

© Ю.С. ДЗЯЗЬКО, Л.М. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, С.Л. ВАСИЛЮК, 2008

пературу реакционной смеси поддерживали на уровне 330 К. Образовавшийся золь кипятили в течение 48 ч и выдерживали 48 сут при 298 К. Гидрогель ГДЦ осаждали насыщенным раствором NaOH и промывали деионизированной водой до исчезновения  $\text{Na}^+$  в элюате. Содержание  $\text{Na}^+$  в растворе определяли при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4. Одну часть гидрогеля сохраняли в водной среде, а другую – высушивали при 298 К до постоянной массы.

Иониты подвергали "мокрому" рассеву в соответствии с методикой [6]. Ионообменную емкость по ионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при различных значениях pH определяли методом потенциометрического титрования. Для этого готовили серию смешанных растворов 0,2 М NaCl (50 см<sup>3</sup>) и 0,1 М NaOH (объем варьировали). Затем объем смешанного раствора доводили деионизированной водой до 100 см<sup>3</sup> и добавляли аликвоту ГДЦ (1 см<sup>3</sup>). Ионит выдерживали в жидкой фазе в течение 48 ч, отделяли от раствора и промывали деионизированной водой. Величину pH равновесного раствора определяли с помощью pH-метра ЭВ-40. Ионит обрабатывали 1 М HCl и анализировали элюат на содержание  $\text{Na}^+$  при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4.

При определении концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  в ГДЦ готовили аналогичную серию растворов, однако в этом случае вместо щелочи использовали 0,1 М HCl. Ионы  $\text{Cl}^-$  элюировали 1 М NaOH, а элюат анализировали методом потенциометрического титрования с использованием  $\text{AgNO}_3$ , предварительно подкислив раствор  $\text{HNO}_3$  [8]. Содержание воды в образцах определяли по потере массы после высушивания при 373 К.

Для исследования кинетики обмена и перевода ионита в Cr(VI)-замещенную форму использовали растворы, приготовленные из  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Кинетику обмена  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{OH}^-$  исследовали методом тонкого слоя [9] на установке, детальное описание которой приведено в [10]. Через слой образца (0,3 г) циркулировал раствор (1 дм<sup>3</sup>), содержащий 100 или 300 моль/м<sup>3</sup> Cr (VI). Через определенный промежуток времени контакт ионита и раствора прерывали, образец последовательно промывали деионизированной водой и 0,1 М NaOH. Концентрацию Cr (VI) в элюате находили при помощи спектрометра Shimadzu UV-mini 1240 при 370 нм.

Na- и  $\text{SO}_4$ -замещенные формы гидрогеля и ксерогеля ГДЦ получали, выдерживая последние соответственно в 0,1 М NaOH и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 48 ч при соотношении объемов ионита и раствора 1:50. Иониты промывали деионизированной водой до нейтральной реакции элюата. Для получения смешанных K – Na – Cr(VI)- и K –  $\text{SO}_4$  – Cr(VI)-форм Na- и  $\text{SO}_4$ -замещенные образцы аналогичным образом выдерживали в растворе, приготовленном из  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и содержащем 100 моль/м<sup>3</sup> Cr (VI). Значения pH равновесных растворов были близки к нейтральному.

Содержание электролита, сорбированного ГДЦ по доннановскому механизму, качественно оценивали следующим образом. Аликвоту сорбента ( $5 \text{ см}^3$ ) выдерживали в деионизированной воде ( $50 \text{ см}^3$ ), электрическая проводимость которой составляла  $3 \cdot 10^{-4} \text{ См/м}$ , в течение 1 ч. Затем измеряли проводимость образовавшегося раствора. Величина проводимости достигала  $5 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ См/м}$ , что свидетельствовало о минимальном уровне концентрации необменно-поглощенного электролита в фазе ионита [11]. Проводимость растворов измеряли при помощи кондуктометра HI 9932.

Для измерения проводимости ионита использовали призматическую ячейку с электродами, изготовленными из платинированного титана. Площадь электродов и расстояние между ними составляли соответственно  $2 \text{ см}^2$  и 1 см. Аналогично [11] в качестве непроводящей среды использовали деионизированную воду. Измерения осуществляли в частотном диапазоне  $10^{-2} - 10^6 \text{ Гц}$  при помощи импедансной системы Autolab. Удельную электрическую проводимость ионитов ( $\sigma'$ ) рассчитывали из частотной зависимости действительной составляющей адмиттанса с учетом геометрических параметров ячейки. Процедуру, включающую выдерживание ионита в деионизированной воде и измерение проводимости, повторяли трижды.

По окончании измерений ГДЦ анализировали следующим образом. Аликвоту  $\text{K} - \text{Na} - \text{Cr(VI)}$ -формы ионита ( $1 \text{ см}^3$ ) обрабатывали  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $10 \text{ см}^3$ ) в течение 24 ч. Концентрацию  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в элюате определяли при помощи пламенного фотометра ПФМ-У4. Другую аликвоту того же образца аналогичным образом выдерживали в  $0,1 \text{ M NaOH}$ , и анализировали элюат на содержание  $\text{Cr(VI)}$  с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-mini 1240. Измерения проводили при  $370 \text{ нм}$ .

В случае  $\text{K} - \text{SO}_4 - \text{Cr(VI)}$ -формы каждую аликвоту образца обрабатывали  $0,1 \text{ M HCl}$  и  $0,1 \text{ M NaOH}$ . Кислый элюат анализировали на содержание  $\text{K}^+$ , а щелочной – на содержание  $\text{Cr(VI)}$  (спектрофотометрическим методом), а также на суммарное содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cr(VI)}$  (потенциометрическим методом с использованием  $\text{BaCl}_2$  [8]). При исследовании  $\text{SO}_4$ - и  $\text{Na}$ -замещенных форм для элюирования ионов использовали соответственно  $0,1 \text{ M}$  растворы  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ .

Все сорбционные и электрохимические эксперименты осуществляли при  $298 \text{ K}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Зависимости катионо- и анионообменной емкости от pH приведены на рис. 1. Видно, что по мере увеличения pH катионообменная способность ионитов усиливается, в то время как анионообменная ослабляется. Пересечение кривых  $C_{\text{Cl}} - \text{pH}$  и  $C_{\text{Na}} - \text{pH}$  соответствует точке нулевого заряда (ТНЗ). Данные значения для ксе-

рогеля и гидрогеля являются достаточно близкими (табл. 1). Величины полных катионо- и анионообменных емкостей были получены экстраполяцией кривых  $C_{Cl} - pH$  и  $C_{Na} - pH$  соответственно на  $+\infty$  и  $-\infty$ . Большая обменная емкость ксерогеля по сравнению с гидрогелем, очевидно, обусловлена уменьшением объема последнего во время сушки.

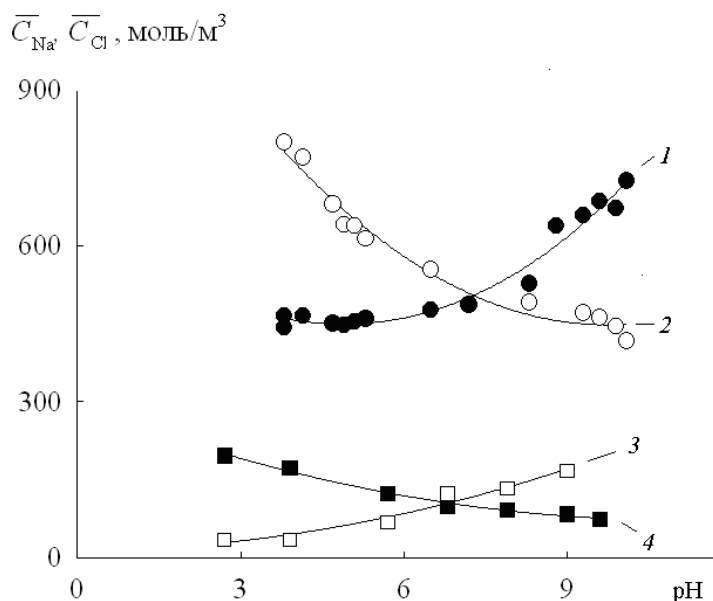


Рис. 1. Зависимости обменной емкости ксерогеля (1, 2) и гидрогеля (3, 4) ГДЦ по ионам  $Na^+$  (1, 3) и  $Cl^-$  (2, 4) от pH равновесного раствора

Таблица.1. Характеристики ГДЦ и кинетика обмена  $Cr(VI) \rightarrow OH^-$

Параметры		Гидрогель	Ксерогель
Содержание воды, %		85	5
Фракция, мм		0,60 – 1,00	0,15 – 0,25
Полная обменная емкость $Cl^-$ , моль/м <sup>3</sup>		300	1200
Полная обменная емкость $Na^+$ , моль/м <sup>3</sup>		280	1170
pH ТНЗ		6,8	7,2
Обменная емкость $Na^+$ , $Cl^-$ в области ТНЗ, моль/м <sup>3</sup>		100	500
$\bar{d}$ , м		$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$t_{0,5}$ , с	Концентрация $Cr(VI)$ в растворе, моль/м <sup>3</sup>	100	70
		300	560
$\bar{D}_{Cr-OH}$	в растворе, моль/м <sup>3</sup>	100	$6,85 \cdot 10^{-11}$
		300	$8,57 \cdot 10^{-12}$
			55
			900
			$5,45 \cdot 10^{-12}$
			$3,33 \cdot 10^{-13}$

Для исследования кинетики обмена  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{OH}^-$  использовали образцы ГДЦ, не подвергнутые предварительной обработке растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  либо  $\text{NaOH}$ . Как установлено, при концентрации в растворе  $\text{Cr(VI)}$  100 – 300 моль/м<sup>3</sup> скорость обмена не зависит от скорости пропускания раствора через слой ионита. Таким образом, лимитирующей стадией является внутридиффузионная кинетика, что позволяет точно оценить подвижность ионов в твердой фазе. Величина рН сорбата (~7) практически не изменяется в ходе сорбции, вероятно, вследствие большого соотношения объемов раствора и ионита, а также амфотерных свойств последнего.

На рис. 2 показаны кинетические кривые обмена  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{OH}^-$  на образцах гидрогеля и ксерогеля ГДЦ (здесь  $\bar{C}_{\text{Cr}}$  – концентрация  $\text{Cr(VI)}$  в фазе ионита). На основании полученных результатов были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии ( $\bar{D}_{\text{Cr-OH}}$ ), соответствующие данному обмену [9]:

$$\bar{D}_{\text{Cr-OH}} = 0,03 \frac{\bar{d}^2}{4t_{0,5}}, \quad (1)$$

где  $t_{0,5}$  – время полуобмена,  $\bar{d}$  – диаметр частиц ионита. Значения  $t_{0,5}$ ,  $\bar{d}$  и  $\bar{D}_{\text{Cr}}$  приведены в табл. 1. Видно, что повышение концентрации раствора сорбата приводит к уменьшению диффузионной подвижности поглощенных ионов  $\text{Cr(VI)}$ . Кроме того, величины  $\bar{D}_{\text{Cr-OH}}$  для гидрогеля выше, чем для ксерогеля.

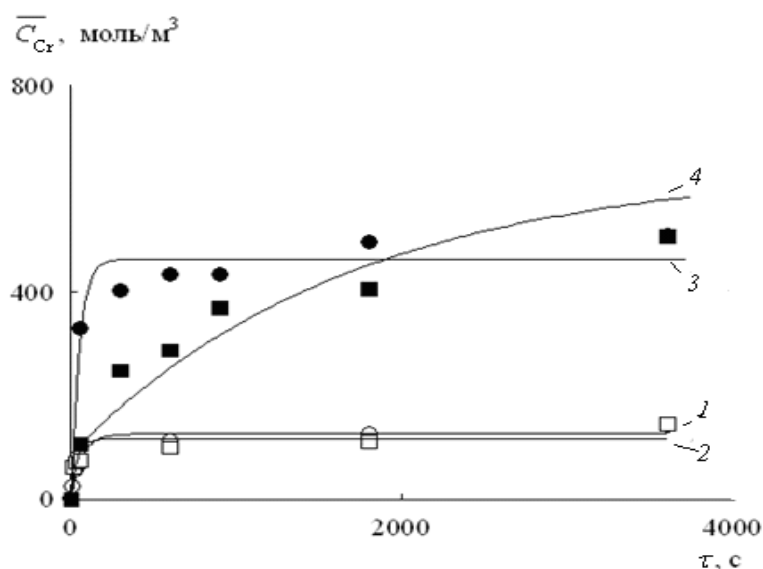


Рис. 2. Зависимости концентрации  $\text{Cr(VI)}$  в гидрогеле (1, 2) и ксерогеле (3, 4) ГДЦ от продолжительности обмена. Концентрация  $\text{Cr(VI)}$  в растворе: 100 (1, 3) и 300 (2, 4) моль/м<sup>3</sup>

Типичная частотная зависимость проводимости представлена на рис. 3 в билогарифмических координатах. Видно, что  $\sigma'$  возрастает в области ультранизких частот ( $f$ ) и остается практически без изменений при  $f > 10^1$  Гц. Наблюдаемое плато соответствует проводимости на постоянном токе ( $\sigma_{dc}'$ ).

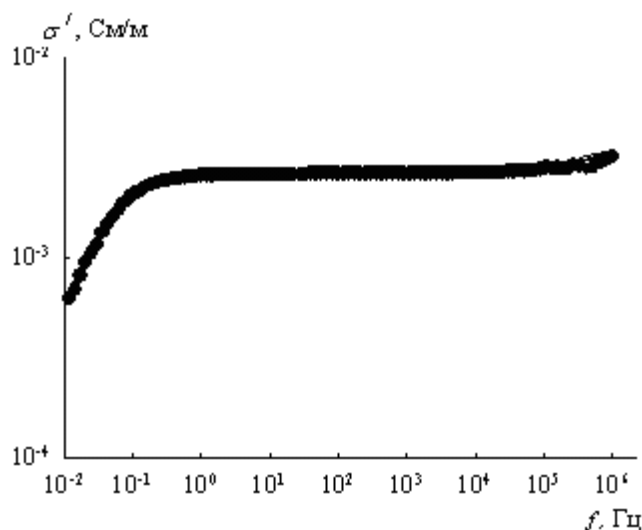


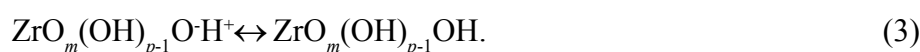
Рис. 3. Типичная частотная зависимость действительной составляющей электрической проводимости. Ионит – Na-форма ксерогеля ГДЦ

Значения  $\sigma_{dc}'$ , полученные для различных форм ГДЦ, приведены в табл. 1. Видно, что во всех случаях гидрогель ГДЦ характеризуется более высокой проводимостью по сравнению с ксерогелем. Следует также отметить, что величины  $\sigma_{dc}'$  для  $\text{SO}_4$ -форм выше, чем для Na-замещенных. Кроме того, перевод ГДЦ из Na-формы в K – Na – Cr(VI)-форму приводит к увеличению проводимости, а из  $\text{SO}_4$ -формы в K –  $\text{SO}_4$  – Cr (VI)-форму – к ее уменьшению.

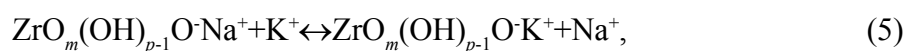
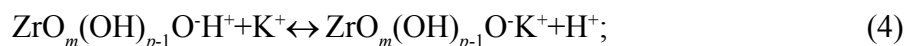
Полученные результаты могут быть объяснены с учетом амфотерных свойств ГДЦ. При обработке Na-формы деионизированной водой происходит частичная регенерация ионита:



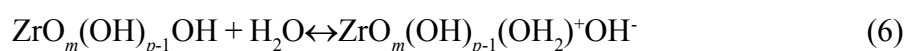
По мере уменьшения pH образующегося раствора степень диссоциации функциональных групп по кислотному механизму снижается:



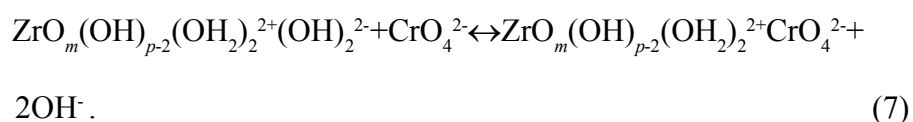
При контакте ионита с нейтральным раствором, содержащим Cr(VI), происходит ионный обмен по катионообменному механизму



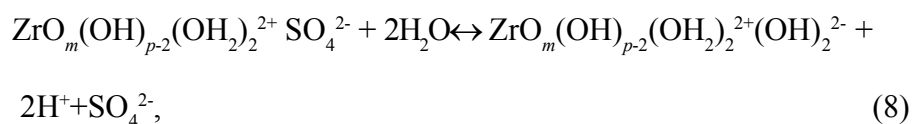
что приводит к подкислению равновесного раствора и, соответственно, к протонированию функциональных групп



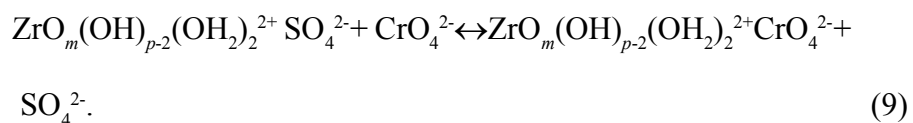
и сорбции анионов Cr(VI)



В случае SO<sub>4</sub>-формы обработка образца водой также приводит к частичной регенерации



а повышение pH элюата – к смещению равновесия (6) в сторону образования недиссоциированных групп. При дальнейшей обработке ГДЦ раствором, содержащим Cr(VI), очевидно, происходит обмен



Кроме того, ионы Cr(VI) сорбируются ГДЦ по схеме (7), что приводит к подщелачиванию раствора и, соответственно, к повышению степени диссоциации функциональных групп по кислотному механизму (3) и сорбции ионов K<sup>+</sup> (4).

При контакте ГДЦ с раствором, содержащим Cr(VI), превалирует, очевидно, анионный обмен, о чем свидетельствуют данные табл. 1: концентрация анионов в фазе ионитов значительно превышает таковую катионов. Высокая анионообменная емкость ионита по отношению к Cr(VI)

может быть связана с преимущественной сорбцией полимерных форм хромат-ионов, содержание которых в растворе возрастает по мере повышения концентрации Cr(VI) [12]. Подтверждением данного предположения является уменьшение эффективных коэффициентов диффузии, соответствующих обмену Cr(VI)→OH<sup>-</sup> при возрастании концентрации раствора. Кроме того, значительное сорбционное сродство Cr(VI) к ГДЦ, вероятно, обусловлено и специфическим взаимодействием сорбируемых ионов с функциональными группами. Данные табл. 1 и 2 свидетельствуют в пользу этой гипотезы: суммарная обменная емкость, рассчитанная для K – SO<sub>4</sub> – Cr(VI) и K – Na – Cr(VI)-форм, превышает анионообменную емкость по ионам Cl<sup>-</sup> в области значений pH, близких к нейтральному, даже исходя из предположения, что Cr(VI) сорбируется только в виде одновалентных анионов HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>. В то же время для SO<sub>4</sub>-замещенной формы концентрация SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> в фазе ионита практически совпадает с полной ионообменной емкостью.

Таблица 2. Состав и электрическая проводимость образцов ГДЦ

Образец ГДЦ	Исходная форма	Концентрация ионов в исходной или смешанной форме, моль/м <sup>3</sup>				$\sigma_{dc}$ , См/м
		Cr (VI)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
Ксерогель	Na	–	–	1170	–	2,62·10 <sup>-3</sup>
То же	То же	600	–	200	50	9,20·10 <sup>-3</sup>
Гидрогель	" – "	–	–	280	–	4,85·10 <sup>-3</sup>
То же	" – "	160	–	80	30	5,61·10 <sup>-3</sup>
Ксерогель	SO <sub>4</sub>	–	600	–	–	0,011
Гидрогель	То же	–	150	–	–	0,0212
Ксерогель	" – "	650	100	–	20	3,63·10 <sup>-3</sup>
Гидрогель	" – "	180	40	–	3	8,75·10 <sup>-3</sup>

Увеличение проводимости SO<sub>4</sub>-форм (ZrO<sub>m</sub>(OH)<sub>p-2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) по сравнению с Na-замещенными (ZrO<sub>m</sub>(OH)<sub>p-1</sub>O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) обусловлено, по-видимому, вкладом подвижных протонов, локализованных на функциональных OH-группах ионитов. Перевод Na-формы в K – Na – Cr (VI)-форму приводит к возрастанию концентрации подвижных протонов в фазе ионитов, результатом чего является увеличение проводимости последних. В то же время уменьшение проводимости K – SO<sub>4</sub> – Cr(VI)-форм по сравнению с SO<sub>4</sub>-замещенными связано, очевидно, с заменой SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на менее подвижные хромат-анионы. Меньшая подвижность последних в фазе ГДЦ является дополнительным подтверждением предположений о специфич-



ческом взаимодействии Cr(VI) с функциональными группами ГДЦ, а также о преимущественной сорбции полимерных форм (коэффициенты диффузии анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и Cr(VI) в растворе очень близки и составляют соответственно  $1,05 \cdot 10^{-9}$  и  $1,16 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с).

Снижение проводимости  $\text{SO}_4$ - и Na-форм ксерогеля по сравнению с гидрогелем связано, очевидно, с уменьшением размеров пор при трансформации гидрогель  $\rightarrow$  ксерогель. По аналогии с ионообменными смолами, такой переход эквивалентен повышению степени поперечной сшивки полимера, что закономерно приводит к снижению диффузионной подвижности поглощенных ионов. В то же время более высокая проводимость K – Na – Cr(VI)-замещенных форм ксерогеля по сравнению с гидрогелем обусловлена, очевидно, меньшим сорбционным сродством ксерогеля к полимеризованным формам хромат-анионов вследствие стерических затруднений. В результате анионы связываются большим количеством функциональных групп, образуя ассоциаты  $\text{ZrO}_m(\text{OH})_{p-2}(\text{OH}_2)_2^{2+}\text{CrO}_4^{2-}$ . Гидрогель, вероятно, сорбирует преимущественно полимеризованные ионы  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , при этом некоторая часть функциональных групп остается непротонированной. Это обуславливает более низкую концентрацию основных носителей заряда – протонов и, соответственно, меньшую проводимость гидрогеля по сравнению с ксерогелем. В замещенной K –  $\text{SO}_4$  – Cr(VI)-форме протонирование функциональных групп обеспечивается за счет их ассоциации не только с анионами Cr(VI), но и с  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Выводы.** Таким образом, сложный состав амфотерного неорганического ионита, а также протонизация функциональных групп при сорбции анионов, оказывающая значительное влияние на величину его электрической проводимости, не позволяют оценить внутридиффузионную подвижность сорбированных ионов Cr(VI). Тем не менее коэффициенты диффузии Cr(VI) могут быть получены путем исследования кинетики обмена. Хромат-анионы в фазе гидрогеля ГДЦ характеризуются более высокой подвижностью по сравнению с ксерогелем. Так, коэффициент диффузии, соответствующий обмену  $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{OH}$ , достигает  $8,57 \cdot 10^{-12} - 6,85 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с в гидрогеле в зависимости от концентрации сорбата и сопоставим с коэффициентами диффузии двухвалентных ионов в слабосшитых ионообменных смолах [4]. Следовательно, ионит на основе гидрогеля ГДЦ может быть рекомендован для использования в электродеионизационных процессах извлечения Cr(VI) из разбавленных растворов, преимущественно слабокислых, учитывая более высокую проводимость анионзамещенных форм ионита по сравнению с катионзамещенными.

**Резюме.** Методом імпедансної спектроскопії досліджено гідрогель та ксерогель Cr(VI)-вмісного гідратованого діоксиду цирконію, отриманих як з катіон-, так і з аніонзаміщених форм. Показано, що склад амфотерного неорганічного йоніту, а також протонізація його функціональних груп, яка значно впливає на величину електричної провідності, не дозволяють оцінити рухливість сорбованих йонів. Тим не менш, ефективні значення внутридіфузійної рухливості Cr(VI) можуть бути отримані кінетичним методом: коефіцієнти дифузії, які відповідають обміну Cr(VI)→OH<sup>-</sup>, складають  $8,57 \cdot 10^{-12}$  –  $6,85 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с для гідрогелю і  $3,33 \cdot 10^{-13}$  –  $5,45 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с для ксерогелю в залежності від концентрації сорбату.

*Yu.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenska, S.L. Vasiluk*

## MOBILITY OF CR (VI) ANIONS IN AMPHOTERIC INORGANIC ION-EXCHANGER

### Summary

Hydrogel and xerogel of Cr(VI)-containing hydrated zirconium dioxide, which had been obtained from both cation- and anion-substituted forms, were investigated with an impedance spectroscopy method. It was shown that complex composition of the amphoteric inorganic ion-exchanger and also protonization of its functional groups, which influence the magnitude of its electrical conductivity, do not estimate the mobility of sorbed ions/ Nevertheless the effective values of diffusion mobility of Cr(VI) through the particles can be obtained with a kinetic method: the diffusion coefficients, which correspond to Cr(VI)→OH<sup>-</sup> exchange, reach  $8,57 \cdot 10^{-12}$  –  $6,85 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s for hydrogel and  $3,33 \cdot 10^{-13}$  –  $5,45 \cdot 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s for xerogel depending on sorbate concentration.

1. *Glueckauf E.* // Brit. Chem. Eng. – 1959. – 4, N 12. – P. 646 – 651.
2. *Spoor P.B., Koene L., ter Veen W.R., Janssen L.J.J.* // J. Appl. Electrochem. – 2002. – 32, N 1. – P.1 – 10.
3. *Dzyazko Y.S., Belyakov V.N.* // Desalination. – 2004. – 162. – P. 179 – 189.
4. *Дзязько Ю.С., Рождественская Л.М., Пальчик А.В.* // Журн. прикл. химии. – 2005 – 78, №3 – С. 418 – 424.
5. *Rozhdestvenska L. M., Dzyazko Yu. S., Belyakov V.N.* // Desalination. – 198. – P. 247 – 255.
6. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии: В 2 т. – М.: Мир, 1985. – Т.1. – 262 с.

7. *Wu C.-H., Lo S.-L., Lin C.F.* // *Colloids and Surface, A.* – 2000. – **166**, N 1/3. – P. 251 – 259.
8. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. – М.; Л.: Химия, 1966. – 976 с.
9. *Helfferich F.* Ion Exchange. – New Vork: Dover Publications, Inc., 1995. – 890 p.
10. *Dzyazko Yu., Rozhdestvenska L., Palchik A., Lopicque F.* // *Sep. Pur. Technol.* – 2005. – **45**, N 2. – P. 141 – 146.
11. *Heymann E., O'Donnell I. J.* // *J. Colloid. Sci.* – 1949. – **4**, N 4. – P. 395 – 405.
12. *Vallejo M.E., Persin F., Innocent C., Sistas Ph., Pourcelly G.* // *Sep. Pur. Technol.* – 2000. – **21**, N 1/2. – P. 61 – 69.

Ин-т общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, г. Киев

Поступила 26.07.2007