



УДК 541.61:544.169

Извлечение фосфатов полимерными сорбентами, содержащими ионы или оксигидроксиды железа(III)

Лубенцова К.И., Павлова Л.А., Пастухов А.В., Даванков В.А.

Учреждение Российской академии наук Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Поступила в редакцию 6.06.2014 г.

Аннотация

Полимерные катиониты, заряженные ионами трехвалентного железа, а также нейтральные сверхсшитые полистирольные композитные материалы с нанодисперсными оксигидроксидами железа селективно извлекают фосфат-анионы из солевых растворов, моделирующих плазму крови. Среди функциональных полимеров преимущества имеют ионообменники с хелатными группировками. Композитные материалы на основе сверхсшитых полистирольных сорбентов, несколько уступают им по величине сорбции, однако они более экономичны, а, главное, – гемосовместимы.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, катиониты, комплексы с трехвалентным железом, композиционные материалы, наночастицы оксигидроксида железа, сорбция фосфат-анионов

Polymeric cation exchangers, when loaded with Fe^{+3} ions, as well as neutral hypercrosslinked polystyrene-type composite materials containing nanodispersed hydrated iron oxides, acquire the ability of selectively removing phosphate anions from aqueous salt solutions serving as models for plasma electrolytes. From a series of functionalized polymers, most advantageous are ion exchangers with chelating functional groups. Nanocomposite materials derived from hypercrosslinked polystyrene sorbents, though yield in adsorption capacity, but are more convenient and, which is most important, are highly hemocompatible.

Keywords: hypercrosslinked polystyrene, cation exchangers, complexes with ferric ions, composition materials, nanodispersed iron oxides, sorption of phosphate-anions

Введение

Проблема селективного извлечения анионов фосфорной кислоты сохраняет свою актуальность, несмотря на широкий выбор доступных сорбентов из ряда анионообменных смол и углей. Удаление фосфатов требуется в процессах обессоливания воды, при очистке промышленных сточных вод, в сфере медицины. Особенно остро ощущается отсутствие селективных сорбентов медицинского назначения.

Фосфат - основной анион внутриклеточного пространства. В плазме фосфат находится в виде моногидрофосфатного и дигидрофосфатного анионов (норма - 0,32 мМоль/л). Главные функции фосфатов: участие в энергетическом обмене, в обмене белков и углеводов. В целом ряде заболеваний содержание фосфатов в крови значительно превышает норму. Например, в крови почечных больных уровень фосфатов составляет 3–6 мМоль/л, что на порядок больше допустимого.

Достаточно высокой селективностью по отношению к фосфатам отличаются гелеобразные, аморфные и кристаллические оксигидроксиды железа, циркония, титана и олова [1, 2]. Однако для адсорбционных (колоночных) технологий использование гранульных полимерных сорбентов имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с гелями и ксерогелями. Среди коммерческих полимерных анионитов нет сорбентов с высоким сродством к фосфатам. Поэтому наш подход к решению проблемы базировался на использовании полимерных носителей, содержащих соединения железа(III), способные к образованию комплексов с анионами ортофосфорной кислоты.

Цель данной работы – поиск эффективных полимерных и/или композитных железосодержащих материалов для селективного извлечения фосфат-анионов из водных сред, включая биологические жидкости такие, как кровь, плазма, лимфа.

Один подход к решению данной задачи заключался в выборе наиболее эффективных коммерческих сорбентов с кислотными функциональными группировками, способными удерживать катион железа или образовывать с ним комплексную соль.

Второй путь – создание нейтральных композитных полимерных материалов, импрегнированных наночастицами оксигидроксидов железа, которые доступны для взаимодействия с фосфат анионами и в то же время не вымываются из полимерной матрицы.

Эксперимент

Все химические реактивы фирмы «Acros Organics», сорбенты фирмы «Purolite», XAD-4 «Rohm and Haas Company», КУ-23 «Химаква».

Типичная методика зарядки катионообменных смол ионами Fe^{3+} :

Сорбент промывали в колонке этиловым спиртом, водой, при необходимости переводили из солевой формы в кислотную. 5 г влажного сорбента + 30 мл раствора (10% $FeCl_3$ в воде + 0.1N HCl до pH 1), встряхивали 2 часа на шейкере. Избыток раствора $FeCl_3$ удаляли на пористом стеклянном фильтре в вакууме водоструйного насоса.

Последующую обработку для осаждения оксигидроксидов железа проводили по двум вариантам. Вариант 1: промывка водой или раствором NaCl. Вариант 2: нейтрализация методом титрования до выбранных значений pH растворами NH_4OH , NaOH или $NaHCO_3$.

Типичная методика получения нейтральных композитных сорбентов.

Композитные материалы с железом получали на основе сверхсшитых полистирольных сорбентов MN100, MN200, MN202, MN600 фирмы «Purolite», а также макропористого полимера XAD-4 и в дальнейшем обозначали их как MN200-ox, MN202-ox и т.д.

9.5 г гранулированного полимера пропитывали 12 мл концентрированного (70 %) спиртового раствора трихлорида железа, через 24 часа избыток раствора удаляли на пористом фильтре. Полимер переносили в 130 мл 15 % водного раствора гидроксида натрия и перемешивали в течение часа. Для удаления оксидов железа с поверхности гранул полимер тщательно промывали большим количеством воды сначала на металлической сетке, затем многократно в 500 мл колбе при интенсивном встряхивании.

Содержание элементного железа в образцах полученного композита определяли рентгено-флуоресцентным методом, а содержание оксидов железа в

композитах $[OX]_m$ рассчитывали по разнице плотностей исходного полимера и композита в сухом виде: $[OX]_m = [d(\text{композит}) - d(\text{исход. полим.})] \cdot 100 / d(\text{композит})$. Поглощение воды определяли весовым методом по разности масс набухших и сухих образцов. Внутренняя удельная поверхность S_{in} рассчитана по методу БЭТ (по результатам низкотемпературной десорбции аргона).

Типичная методика сорбции фосфат ионов в статических условиях.

а) К 0.5 г сырого подготовленного катионита приливали 15 мл натрий фосфатного буфера pH 7.4 определенной концентрации в 0.8 % растворе NaCl, встряхивали на шейкере 2 часа при 40°C.

б) Сорбция из изотонического раствора - (8.00 г NaCl, 0.20 г KCl, 1.44 г Na_2HPO_4 и 0.24 г KH_2PO_4 в 1 л воды). Навески набухших в воде сорбентов 0.6 г встряхивали на шейкере с 10 мл указанного раствора при 28°C в течение 4 часов.

Методы анализа фосфатов:

а) 5 %-ный молибденовый реактив готовили, растворяя 50 г молибдата аммония $[(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ в 400 мл воды, далее добавляли 230 мл ~ 50 % H_2SO_4 и доводили объем до 1 л водой. К 1 мл анализируемого раствора добавляли 10 мл воды + 6 мл 1.25 н HNO_3 + 5 мл 5 % молибденового реактива. Измерение поглощения проводили при 400 нм через 4-5 минут на спектрофотометре «Спекорд М-40 Германия».

б) Концентрацию фосфат-ионов также определяли по методике [3]. Молибденовый реактив готовили следующим образом: в небольшом количестве воды растворяли 0.037 г сурьмяно-виннокислого калия $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0.5H_2O$, вводили 125 мл 2.5 М раствора H_2SO_4 , затем 40 мл 5 % раствора молибдата аммония $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ и доводили объем до 250 мл водой. Аликвоту 0.2 мл анализируемого раствора разбавляли до 100 мл водой и отбирали пробу 5 мл. Добавляли к пробе 1 мл раствора молибденового реактива, затем 0.125 мл 0.24 М раствора аскорбиновой кислоты. Через 5-10 мин определяли оптическую плотность раствора при 890 нм на спектрофотометре «Unico».

Синтез сверхсшитого полидивинилбензола (PRI-15).

Состав органической фазы: 65 мл 63 % ДВБ, 0.4 г 97 % перекиси бензоила, 44 мл толуола, 65 мл изо-октана. Состав водной фазы: 320 мл воды + 0.5 г поливинилового спирта (М.М. 88000, степень дезацетилирования 88 %) + 3 г NaCl + 5 мг $NaNO_2$. 1 объем органической фазы вливали в 3 объема водной фазы и при постоянном перемешивании нагревали при 80 °С 12 часов. Гранулы отделяли на фильтре и промывали 5 % раствором Na_3PO_4 , затем водой, ацетоном и снова водой. Получено 57 г сухого полимера.

Сульфирование полимера (PRI-15S).

1 стадия: 4.5 г сухого полимера (PRI-15) выдерживали в 15 мл дихлорэтана (ДХЭ) в течение 2 часов. После удаления избытка ДХЭ к полимеру прилили 60 мл 93.6 % H_2SO_4 $d=1.8300$ г/мл. В течение 5 часов нагревали на водяной бане при 85- 90 °С. Охлаждали смесь добавками льда до общего объема 160 мл, промывали полимер раствором 0.8 % NaCl. Отмывали от ДХЭ спиртом, затем водой. Содержание сульфогрупп 1.2 мМоль/г сухого полимера по данным обратного титрования избытка NaOH кислотой.

2 стадия: 4.1 г полученного сухого полимера снова помещали в ДХЭ. После удаления ДХЭ залили 80 мл 93.6 % H_2SO_4 . Нагревали 6 часов при 80°C. Обработывали, как описано выше. Концентрация сульфогрупп 2.5 мМоль/г сухого полимера.

Обсуждение результатов

Удерживание полимерными материалами металлов (в частности железа) в виде ионов или частиц металла, его солей, оксидов или гидроксидов возможно за счет ионного взаимодействия, комплексообразования или физической инклюзии нерастворимых микрочастиц. Для последующего использования необходимо подобрать такие условия «посадки железа» на полимер, чтобы его активные сорбционные центры были максимально доступны для фосфат ионов, и, в то же время, чтобы соединения железа прочно удерживались полимером в водных средах различного состава.

Используемый в данной работе процесс получения железосодержащих полимеров и/или композитов заключается в насыщении гранульных сорбентов трехвалентным железом при контакте с растворами его солей, в частности хлорида железа, с последующим переводом солей железа в нерастворимую форму гидроксида воздействием оснований.

По данным авторов работ [1, 2] активность сорбционных центров оксигидроксидов металлов определяется значением pH среды, в которой они формируются при осаждении из растворов солей. Исходя из этих предпосылок, после уравнивания с раствором хлорного железа сорбенты либо просто промывали водой или нейтральным раствором NaCl, либо обрабатывали различными основаниями: водными растворами аммиака, NaOH и NaHCO₃, контролируя конечные значения pH.

Сорбенты с катионообменными функциональными группами.

На первом этапе был испытан ряд коммерческих катионитов, переведенных в солевую форму с трехвалентным катионом железа с последующим осаждением его гидроокиси. В процессе осаждения гидроокиси значительная часть ионов железа может вымываться, особенно если среда осаждения содержит способные к обмену ионы, как это имеет место в случае раствора NaCl. В существенно меньшей степени потеря ионов железа происходит в сорбентах с комплексообразующими фосфатными ионогенными группами. Поэтому максимальное содержание железа при сорбции иона Fe³⁺ из 10 % раствора FeCl₃ в статических условиях среди сильнокислотных катионообменников достигнуто именно в случае хелатирующих катионитов S-957 и S-955 с фосфатными группами (табл. 1).

Таблица 1. Содержание железа в катионитах по данным элементного анализа

Сорбент	S-957	S-955	KY-23	MN-500
Fe, масс.%	15.0	9.3	7.2	4.8

При первичном тестировании выбранных ионообменных сорбентов с гидролизованной солями железа сорбция фосфатов проводилась из разбавленных до 1-10 мМоль буферных растворов (с pH 7.4) ортофосфорной кислоты с добавками хлористого натрия и хлористого калия, которые по своему солевому составу и осмотическому давлению моделируют основные электролиты плазмы крови [4]. При этом может наблюдаться, как некоторое закисление исходного раствора (рис. 2), так и частичная десорбция ионов железа.

Оценка сорбционной емкости по фосфату проводилась в статических условиях. Установлено, что даже в сильно разбавленных по фосфатам системах равновесие со сверхсшитыми железосодержащими сульфокатионитами практически достигается уже в течение часа (рис. 1). В пределах конечных значений pH 6.9-7.1

сорбция фосфатов составила 0.024 мМоль на грамм сырого MN-500 и 0.034 мМоль на грамм PRI-15S. Этот синтезированный нами на основе ДВБ сверхсшитый сульфокатионит (PRI-15S/Fe), отличающийся параметрами пористой структуры от аналога - MN-500, извлекает не 50 %, а 70 % фосфатов в равных условиях (рис. 1).

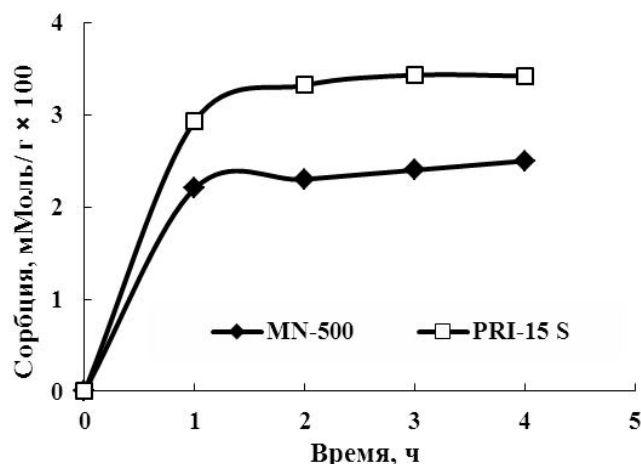


Рис. 1. Кинетика сорбции фосфатов на MN-500/Fe и PRI-15S/Fe в мМоль на грамм сырого сорбента; 1 мМоль фосфатный буфер pH 7.5, соотношение v/m = 50:1 (мл/г сырого полимера)

Важным параметром при сорбции на данном типе железосодержащих материалов является pH среды, поскольку сорбция уменьшается при переходе от кислых значений pH к нейтральным и основным. Очевидно, что с ростом отрицательного заряда фосфат-иона он сильнее исключается из отрицательно заряженной фазы катионита. На рис. 2 показано, как падает сорбция фосфатов из модельных систем на MN-500/Fe даже при незначительном повышении равновесных значений pH.

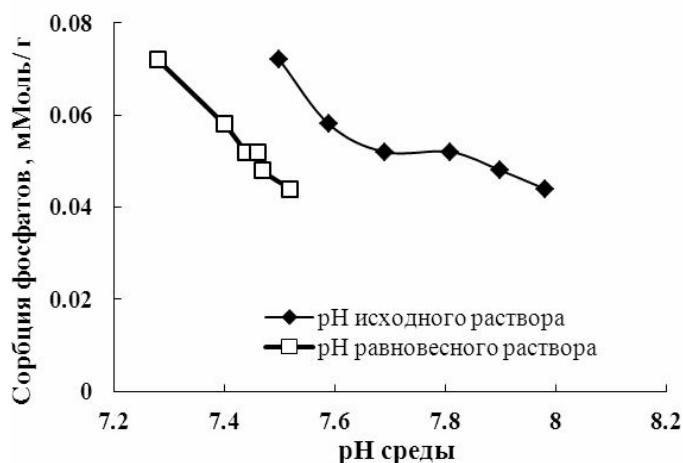


Рис. 2. Зависимость величины сорбции фосфатов от pH среды на MN-500/Fe из 4 мМоль фосфатного буфера в присутствии 0.8 % NaCl; v/m=50/1; 4 часа при 40°C

По специфическим требованиям к медицинским полимерам сорбент не должен вызывать изменения pH среды. Следовательно, после перевода сульфокатионита в солевую форму с Fe^{3+} (MN-500/Fe) необходимо нейтрализовать свободные кислотные группы полимера, например титрованием раствором

карбоната натрия до выбранного значения pH. В нейтральных условиях железо из растворимой солевой формы Fe^{3+} , вероятно, превращается в нерастворимую гидроксидную $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или оксигидратную $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При этом противоионами железа, способными обмениваться на фосфат анионы, становятся преимущественно ионы OH^- . Сорбция фосфат анионов на нейтрализованном MN-500/Fe из разбавленных (4 мМоль) растворов с физиологическим значением pH 7.4 не превышает 0.05 мМоль на грамм сырого сорбента (или 10 мг на г сухого), что составляет 25% от его содержания в исходных модельных растворах (рис. 2).

Если процесс извлечения фосфатных анионов из водных сред не ограничивать рамками нейтральных значений pH (как того требует медицинское применение), то эффективность испытываемых сорбентов можно существенно повысить, допуская снижение pH среды. При этом, как видно из рисунка 3, на сверхсшитом сульфокатионите MN-500 достигается более высокая величина сорбции фосфат анионов, чем на сульфокатионите КУ-23. Это типичное превосходство сверхсшитых полистирольных сорбентов перед их аналогами обусловлено особенностью строения «ажурной» сетки, обеспечивающей высокую доступность функциональных групп для низкомолекулярных сорбатов в самых разных средах.

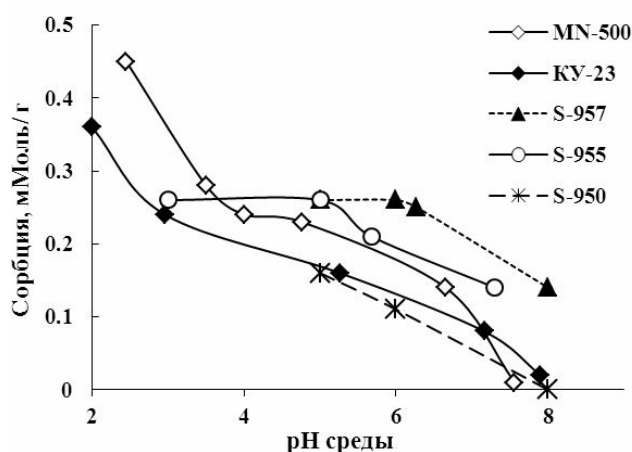


Рис. 3. Зависимость величины сорбции фосфатов на катионообменных смолах от pH равновесной системы из 10 мМоль буферных растворов в присутствии 0.8 % NaCl; $v/m=50/1$

Сорбенты из ряда слабокислых карбоксильных катионитов MN-600 и С-100 в виде солей с Fe(III) в области pH 5-7 показали очень низкую сорбцию анионов, не превышающую 0.1 мМоль/г. Очевидно, карбоксилаты железа теряют способность связывать фосфат.

Из испытанных катионообменных сорбентов лучше других проявили себя хелатные сорбенты S-957 и S-955, содержащие фосфоновые группы (рис. 4) и прочно удерживающие максимальное количество железа.

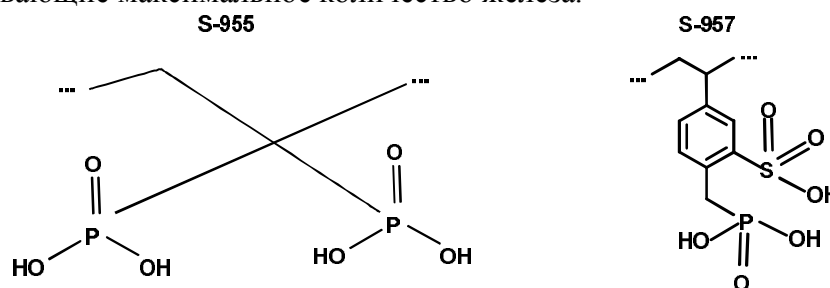


Рис. 4. Функциональные группировки сорбентов Purolite S-955 и S-957.

Таблица 2. Сорбция a (мМоль/г влажного сорбента) фосфатов при равновесном значении pH на сорбентах фирмы «Purolite» в зависимости от способа промывки сорбентов после их зарядки ионами железа из 10%-ного раствора $FeCl_3$ ($pH=1$)

Сорбент	Отмывка водой		Отмывка NaCl		Нейтрализация $NaHCO_3$	
	a	pH	a	pH	a	pH
MN-500	0.29	5-6	0.14	6.65	0.23	4.76
KY-23	0.36	3	0.08	7.16	0.16	5.26
S-957	0.26	6	0.25	6.27	-	-
S-955	0.26	5	0.21	6.30	-	-
C-100	-	-	0.10	6.17	0	2.54

Таблица 2 дает представление о достигаемых значениях сорбции фосфатов из их разбавленных растворов в зависимости от предварительной подготовки сорбента. Из нее следует, что по величине сорбции заряженный ионами железа катионит S-957 слегка превосходит сорбент S-955 и остальные испытанные образцы, и в области физиологических значений pH сорбция фосфат анионов из модельных растворов в присутствии 0.8% NaCl может достигать порядка 30 мг фосфата на грамм сухого сорбента. Таким образом, для удаления избытка фосфат анионов (500-600 мг) из крови больных с почечной недостаточностью потребовалось бы использовать колонку с 20 граммами (сухого) сорбента. Важно, что сорбенты с хелатными группировками прочно удерживают иммобилизованные в них ионы железа, так что в процессе сорбции в модельных растворах не наблюдается появление окрашенных коллоидных частиц гидроксида трехвалентного железа, что характерно для других типов железосодержащих катионитных носителей.

Сорбция фосфат ионов из 10 мМоль растворов на сорбентах, несущих кислотные группировки KY-23, MN-500, S-957, заряженных двухвалентным железом при физиологических значениях pH , не превышала 0.1 мМоль/г.

Композиционные сорбенты на основе сверхсшитых полистирольных матриц.

Другой подход к получению сорбентов для извлечения фосфатов – создание композитных материалов на основе сверхсшитых полистиролов с импрегнированными в поры оксигидроксидами железа. Чрезвычайно важен факт, что сверхсшитые полистиролы и их композиты с оксидами железа являются гемосовместимыми материалами [5, 6]. С одной стороны, они сохраняют выраженную способность удалять из физиологических жидкостей многие органические и белковые токсины, с другой – должны дополнительно проявлять высокую сорбционную способность микрочастиц гидратированных оксидов железа по отношению к фосфат-ионам [7-13].

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в полученных композитах частицы оксидов железа, а точнее кластеры оксидов имеют размеры около 1.5 нм. Благодаря специфической пористой структуре сверхсшитых полимеров [14] наночастицы оксидов железа надежно заблокированы в порах полимерной матрицы и не вымываются потоком жидкости при условии $pH \geq 7$. Вместе с тем, вследствие наличия в бипористых сверхсшитых полистиролах более крупных транспортных макропор внутреннее пространство гранул и поверхность частиц оксигидроксидами железа остается доступной для контактов с достаточно крупными молекулами и ионами как органических, так и неорганических соединений.

Сорбцию фосфат-ионов на композитных материалах проводили из изотонического раствора с концентрацией $[HPO_4]^{2-}$ 10 мМоль. В работе испытан

целый ряд железосодержащих композитных материалов на основе сверхсшитых полистиролов различного типа, а именно, неионогенных – микропористого MN-270 и бипористых MN-200 и MN-202, а также катионита и анионита на основе бипористых MN-600 и MN-100, соответственно. Основные физические свойства исходных полимеров и полученных композитов приведены в таблице 3. Там же представлены данные по сорбционной емкости (a) как исходных сверхсшитых сорбентов, так и полученных железосодержащих композитов на их основе.

Таблица 3. Свойства исходных и композитных сорбентов с оксигидроксидами железа

Сорбент	Fe, масс.%	Оксиды железа, масс.%	d_{ap} , г/см ³	S_{in} , м ² /г	Поглощение воды, см ³ /г	a [HPO ₄] ²⁻ , ммоль/г
MN-270	-	-	0.60	1300	1.22	0.002
MN-270-ox	16.9	29.4	0.85	60	0.80	0.015
MN-200	-	-	0.48	1100	1.54	0.011
MN-200-ox	16.7	29.9	0.67	700	1.09	0.084
MN-202	-	-	0.52	670	1.30	0.006
MN-202-ox	15.5	33.3	0.78	600	0.90	0.097
MN-600	-	-	0.54	700	1.34	0.011
MN-600-ox	12.9	34.1	0.82	400	0.86	0.102
MN-00	-	-	0.48	900	1.35	0.010
MN-100-ox	19.0	40.7	0.81	700	0.88	0.097
XAD-4	-	-	0.54	860	1.05	0.004
XAD-4-ox	18.3	34.1	0.82	600	0.77	0.102

d_{ap} – кажущаяся плотность, S_{in} – внутренняя удельная поверхность (метод термодесорции аргона, расчеты по БЭТ)

Из приведенных данных видно, что введение наночастиц оксигидроксидов железа в количестве 30-40 масс. % резко снижает величину кажущейся удельной поверхности только для микропористого материала MN270. В случае бипористых матриц высокая проницаемость гранул сорбента сохраняется. Интересно, что сами сверхсшитые полистиролы проявляют заметную сорбционную активность по отношению к фосфат-ионам в нейтральных растворах NaCl, а введение в них оксигидроксидов железа в количестве от 30 до 40 масс. % приводит к многократному увеличению сорбции фосфат-ионов. В испытанных условиях максимально достижимая емкость составляет 0.1 ммоль на грамм набухшего сорбента, что должно быть вполне достаточным для коррекции солевого состава почечных больных в реальных условиях гемосорбционной процедуры.

Заключение

Получены железосодержащие сорбенты, перспективные в медицинской практике для экстренного удаления избытка фосфатов из организма при лечении гиперфосфатемии. Из ряда сильноокислотных катионитов потенциально пригодными для медицинского назначения можно считать хелатообразующие сорбенты Purolite S-955 и S-957, заряженные трехвалентным железом.

Однако наиболее перспективными следует считать железосодержащие композитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, которые отличаются

высокой гемосовместимостью и сохраняют способность одновременно удалять из кровотока различные органические токсины.

Список литературы

1. Семушина Ю.П. Сорбция анионов из водных растворов гелеобразными оксигидроксидами железа (III), хрома (III) и циркония (IV) // Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Юж.-Ур. гос. ун-т.- Апатиты, 2009. 179 с.
2. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М. Сорбция анионов и некоторых органических перекисей гидратированными диоксидами циркония, титана и олова // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 314-324.
3. Басова Е.М., Иванов В.М. Спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований // Вестник Московского университета, Сер. 2. Химия. 2012. Т.53. № 3. С. 165-180.
4. Molecular cloning: A laboratory manual: 2nd ed. Edited by J. Sambrook, E. F. Fritsch, and T. Maniatis. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, New York, 1989. Vol.3, appendix B.12.
5. Анисимова Н.Ю., Должикова Ю.И., Даванков В.А., Пастухов А.В. и др. Перспективы применения бипористых сорбентов на основе сверхсшитых полимеров стирола в профилактике и терапии системных гнойно-септических осложнений // Российские нанотехнологии. 2012. Т.7. № 5-6. С. 119-125.
6. Анисимова Н.Ю., Должикова Ю.И., Даванков В.А., Пастухов А.В. и др. Гемосовместимость наносорбентов на основе сверхсшитых полимеров стирола серии стирсорб // Российский биотерапевтический журнал. 2012. Т. 11. № 1. С. 23-27.
7. Yates D.E., Healy T.W. Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces // J. Colloid and Interface Science. 1975. Vol. 52. No 2. P. 222-228.
8. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. О природе сорбционного комплекса на поверхности оксигидроксидов металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 779-789.
9. Печенюк С.И. Исследование сорбционных свойств аморфных оксигидроксидов металлов по отношению к анионам // Вестник Кольского научного центра РАН. 2013. Т.3. № 14. С. 20-34.
10. Печенюк С.И. Сорбция анионов на оксигидроксидах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 380-429.
11. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. Сорбция фосфат-ионов на оксигидроксидах Fe(III), Cr(III), Zr(IV) из водных растворов электролитов // Журн. физ. химии. 2006. Т. 81. № 8. С. 1473-1478.
12. Печенюк С.И. Современное состояние исследований сорбции неорганических соединений из водных растворов оксигидроксидами // Успехи химии. 1992. Т. 61. № 4. С. 711-733.
13. Печенюк С.И., Семушина Ю.П., Иванов Ю.В. Сравнительные данные о свойствах гидро- и ксерогелей оксигидроксидов железа(III) и хрома(III) // Известия Челябинского научного центра. 2004. Т. 24. Вып. 3. С. 62-68.
14. Davankov V.A., Tsuyrupa M.P. Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials. Synthesis, properties, structure, and application. Elsevier, 2010. ISBN 13:978-0-444-53700-3. 672 p.

Лубенцова Ксения Игоревна – аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, тел.: 8-499-135-28-48

Павлова Людмила Александровна - к.х.н., ст. научн. сотр. ИНЭОС РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, тел.: 8-499-135-79-25

Пастухов Александр Валерианович – д.х.н., в.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, тел.: 8-499-135-28-48

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., профессор, зав. лаб. стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, тел.: 8-499-135-64-71

Lubentsova Ksenia. I. – postgraduate student, Nesmeyanov – Institute of Organo - Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: ksu_lubentsova@mail.ru

Pavlova Lyudmila A. – Ph.D, senior scientific worker of Nesmeyanov – Institute of Organo - Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: pavlova@ineos.ac.ru

Pastukhov Alexander V. – Dr. Sci., Nesmeyanov - Institute of Organo - Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: avpast@gmail.com

Davankov Vadim A. – Dr. Sci., professor, head of the laboratory of Nesmeyanov - Institute of Organo - Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, e-mail: davank@ineos.ac.ru