

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА И КАДМИЯ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА И МАГНЕТИТА В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Е.А. Осипова

Елена Александровна Осипова (ORCID 0000-0002-6359-2766)

Кафедра химии, Оренбургский государственный университет, просп. Победы, 13, Оренбург, Российская Федерация, 460000

E-mail: kudryavceva.elen@mail.ru

В работе рассмотрены сорбционные процессы ионов кадмия и свинца из нитратных водных растворов в интервале концентраций металлов от 0,1 до 1 мг/л при рН от 6,5 до 7,0 на наночастицах железа (80 ± 5 нм) и магнетита (шириной от 50 нм до 80 нм и высотой от 4 нм до 10 нм) в присутствии гуминовых кислот, выделенных методом щелочной экстракции из бурого угля Тюльганского месторождения. Масса сорбента составляла 0,1 г и готовилась смешением наночастиц и гуминовых кислот в различном массовом соотношении. Установлено, что в присутствии гуминовых кислот степень извлечения ионов кадмия на наночастицах железа и магнетита составляет от 92% до 95%. При этом значения коэффициентов распределения ионов кадмия зависят от соотношения массовых долей наночастиц и гуминовых кислот. При постоянной массе сорбента небольшое увеличение сорбции ионов Cd^{2+} происходит только при соотношении наночастиц и гуминовых кислот равным 2:8 по сравнению с индивидуальными сорбентами. Сорбция ионов кадмия на наночастицах железа и магнетита протекает по механизму Лэнгмюровской адсорбции с образованием мономолекулярного слоя. Степень извлечения ионов свинца на наночастицах железа в присутствии гуминовых кислот составляет от 60% до 93%, с максимумом извлечения при соотношении наночастиц железа и гуминовых кислот равным 2:8. Увеличение доли гуминовых кислот в сорбенте с наночастицами железа приводит к снижению степени извлечения ионов свинца. Что, возможно, связано с адсорбцией разветвленных молекул гуминовых кислот на поверхности наночастиц железа и снижением действия адсорбционных сил на ионы свинца в растворе, так как адсорбция ионов свинца на наночастицах железа протекает с образованием полимолекулярного слоя. Степень извлечения ионов свинца при различном соотношении наночастиц магнетита и гуминовых кислот составляет от 20% до 71%. Коэффициенты распределения ионов свинца и кадмия на наночастицах магнетита с гуминовыми кислотами свидетельствуют о проявлении синергетического действия по отношению к извлекаемым ионам из водных растворов, что свидетельствует о различных механизмах сорбции на наночастицах железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот. Гуминовые кислоты в водном растворе улучшают сорбцию ионов свинца и кадмия на наночастицах железа только при определенном соотношении и проявляют синергизм с наночастицами магнетита по извлечению этих ионов, что необходимо учитывать при разработке сорбентов на основе наночастиц железа и магнетита для снижения негативного воздействия тяжелых металлов на окружающую среду.

Ключевые слова: наночастицы, магнетит, железо, свинец, кадмий, гуминовые кислоты

Для цитирования:

Осипова Е.А. Физико-химические закономерности связывания ионов свинца и кадмия наночастицами железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 9. С. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6788.

For citation:

Osipova E.A. Physico-chemical regularities of binding of lead and cadmium ions by iron and magnetite nanoparticles in the presence of humic acids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 9. P. 65–70. DOI: 10.6060/ivkkt.20236609.6788.

PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF BINDING OF LEAD AND CADMIUM IONS BY IRON AND MAGNETITE NANOPARTICLES IN THE PRESENCE OF HUMIC ACIDS

Е.А. Osipova

Elena A. Osipova (ORCID 0000-0002-6359-2766)

Department of Chemistry, Orenburg State University, Pobedy ave., 13, Orenburg, 460000, Russia

E-mail: kudryavceva.elen@mail.ru

The article considers the sorption processes of cadmium and lead ions from nitrate aqueous solutions in the range of metal concentrations from 0.1 to 1 mg/l at pH from 6.5 to 7.0 on iron nanoparticles (80 ± 5 nm) and magnetite (with a width of 50 nm to 80 nm and height from 4 nm to 10 nm) in the presence of humic acids isolated by alkaline extraction from brown coal of the Tyulgan deposit. The mass of the sorbent was 0.1 g and it was prepared by mixing nanoparticles and humic acids in various mass ratios. It has been established that in the presence of humic acids, the degree of extraction of cadmium ions on iron and magnetite nanoparticles ranges from 92% to 95%. In this case, the values of the distribution coefficients of cadmium ions depend on the ratio of mass fractions of nanoparticles and humic acids. At a constant mass of the sorbent, a slight increase in the sorption of Cd²⁺ ions occurs only at a ratio of nanoparticles and humic acids equal to 2:8 compared to individual sorbents. Sorption of cadmium ions on iron and magnetite nanoparticles proceeds according to the Langmuir adsorption mechanism with the formation of a monomolecular layer. The degree of extraction of lead ions on iron nanoparticles in the presence of humic acids ranges from 60% to 93%, with a maximum extraction at a ratio of iron nanoparticles and humic acids equal to 2:8. An increase in the proportion of humic acids in the sorbent with iron nanoparticles leads to a decrease in the degree of extraction of lead ions. This may be due to the adsorption of branched molecules of humic acids on the surface of iron nanoparticles and a decrease in the effect of adsorption forces on lead ions in solution, since the adsorption of lead ions on iron nanoparticles proceeds with the formation of a polymolecular layer. The degree of extraction of lead ions at different ratios of magnetite nanoparticles and humic acids ranges from 20% to 71%. The distribution coefficients of lead and cadmium ions on magnetite nanoparticles with humic acids indicate the manifestation of a synergistic effect with respect to the extracted ions from aqueous solutions, which indicates different mechanisms of sorption on iron and magnetite nanoparticles in the presence of humic acids.

Key words: nanoparticles, magnetite, iron, lead, cadmium, humic acids

ВВЕДЕНИЕ

Серьезной экологической проблемой в наше время становится накопление в окружающей среде тяжелых металлов в результате антропогенного воздействия [1-3].

К веществам первого класса опасности относят соединения кадмия и свинца, которые при поступлении в организм человека вызывают повреждения головного мозга, нарушения функций почек и нервной системы человека [4].

В окружающую среду соединения кадмия и свинца попадают при производстве гальванической, металлургической, кожевенной и пестицидной продукции, при добыче полезных ископаемых, переработке и разложении отходов, содержащих эти токсичные элементы, а также при производстве свинцовых красок, боеприпасов, защиты от рентгеновского излучения [4].

Токсичные ионы тяжелых металлов не поддаются биологическому разложению и благодаря высокой подвижности могут очень быстро попадать в поверхностные, почвенные и грунтовые воды, вызывая изменения в равновесии экосистемы [4, 5-6].

Для очистки вод от тяжелых металлов применяют методы осаждения и коагуляции, фильтрации, ионного обмена, окисления, адсорбции, экстракции, флотации, электролиза и др. [4, 5, 21].

Адсорбционный метод отличается простотой в эксплуатации, низкой стоимостью и высокой эффективностью. Подобрать недорогой, эффективный, природосовместимый сорбент, можно решить ряд экологических и экономических проблем.

В последнее время идут разработки по использованию в качестве сорбентов высокодисперсных магнитных материалов, обладающих высокой

эффективностью, за счет большой площади соприкосновения с извлекаемым компонентом, а наличие магнитных свойств у сорбентов позволит их легко извлечь после сорбции с помощью внешнего магнитного поля [7-9].

К таким сорбентам относятся наночастицы железа Fe^0 и его оксидов – маггемит ($\gamma-Fe_2O_3$), магнетит ($\gamma-Fe_3O_4$), ферриты (MFe_2O_4 , $M = Mn, Mg, Zn, Cu, Ni, Co$), феррогидраты [5, 10].

Высокую степень извлечения проявляют наночастицы железа по отношению к ионам пятивалентного мышьяка, трехвалентного хрома и двухвалентной ртути при оптимальных условиях сорбции [5]. Известно, что на поверхности магнетита прочно удерживаются такие токсичные элементы как мышьяк [11], свинец [12], кадмий [13], медь [14], хром [15].

Механизм связывания тяжелых металлов заключается в восстановительном осаждении, сопровождающемся процессами адсорбции на поверхности наночастиц. При этом могут сорбироваться не только токсичные элементы, но и природные компоненты, например, гуминовые кислоты, которые образуются в результате разложения мертвого органического вещества. Разветвленная структура гуминовых кислот способна изменить сорбционные свойства наночастиц железа, за счет, например, комплексообразования с двухвалентным и трехвалентным железом через карбоксильные группы, что требует тщательного изучения [16-18].

Исследования, направленные на выявление физико-химических закономерностей связывания токсичных металлов наночастицами и природными сорбентами, позволят целенаправленно их применять для снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Целью работы является выявление физико-химических закономерностей связывания свинца и кадмия наночастицами железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследовании в качестве сорбентов использовали наночастицы (НЧ) железа (80 ± 5 нм), полученные методом высокотемпературной конденсации (Россия, г. Черноголовка), и НЧ магнетита (шириной от 50 нм до 80 нм и высотой от 4 нм до 10 нм), полученные методом химического осаждения гидратом аммиака («ч.д.а.») из растворов солей $FeCl_2 \cdot 9H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ («х.ч.», Реахим, Россия) при интенсивном перемешивании [23], а

также гуминовые кислоты (ГК), выделенные методом щелочной экстракции из бурого угля Тюльганского месторождения ГОСТ 9517-94 [24].

Сорбцию свинца и кадмия НЧ железа и магнетита осуществляли из водных растворов соответствующих нитратов в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мг/л.

Для этого в конические колбы вносили 100 мл водного раствора нитрата свинца или кадмия с известной концентрацией. Добавляли сорбент в количестве 0,1 г и перемешивали 60 мин. Начальное значение pH в системе задавалось в интервале от 6,5 до 7,0 добавлением гидроксида натрия. Добавляли сорбент в количестве 0,1 г и перемешивали 60 мин. Затем раствор фильтровали через мембранный фильтр, и к 10 мл фильтрата вносили 4 мл раствора 4-(2-пиридилазо)резорцина с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Полученные растворы перемешивали и фотометрировали при длине волны 530 нм и толщине кюветы 0,5 см. В качестве раствора сравнения использовали холостой раствор пробы. По полученным данным вычисляли степень извлечения в процентах:

$$R = \frac{C_{исх} - C_{ост}}{C_{исх}} \cdot 100\%,$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация в растворе, г/л; $C_{ост}$ – остаточная концентрация, г/л.

Для изучения сорбционных свойств НЧ железа и магнетита совместно с гуминовыми кислотами по отношению к ионам свинца и кадмия готовили сорбент смешением ГК и наночастиц в различном массовом соотношении.

Рассчитывали коэффициент распределения D как отношение общей равновесной концентрации элемента в фазе сорбента к равновесной концентрации ионов металла в водной фазе.

Адсорбционные равновесия описывали с помощью математических моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха. Экспериментальные данные обрабатывали по уравнению Лэнгмюра графическим методом [20]:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{C}$$

где A_{∞} – емкость адсорбционного слоя, равная числу адсорбционных центров на единицу поверхности или массы адсорбента; A – величина адсорбции; K – константа равновесия адсорбции; C – равновесная концентрация.

Модель Фрейндлиха описывается уравнением:

$$A = k \cdot C_n^{\frac{1}{n}}$$

где k – константа адсорбции; $\frac{1}{n}$ – адсорбционный показатель.

Постоянные в уравнении Фрейндлиха находили графическим методом:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C.$$

Вследствие чего из графика легко определяются обе константы: отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\ln K$, а тангенс угла наклона равен отношению $\frac{1}{n}$, что позволяет определить k [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости степени извлечения свинца и кадмия на НЧ магнетита и железа при различном соотношении НЧ и гуминовых кислот (рис. 1) показало, что ионы кадмия количественно сорбируются на НЧ железа и магнетита при любом содержании ГК, степень извлечения составляет от 91% до 93%. Степень извлечения ионов свинца зависит от соотношения НЧ железа и ГК в сорбенте.

Зависимость коэффициентов распределения ионов кадмия и свинца от соотношения массовых долей НЧ железа и ГК при постоянной массе сорбента (рис. 2) показала, что небольшое увеличение сорбции Pb^{2+} и Cd^{2+} происходит только при соотношении НЧ железа – ГК равным 2:8, возможно при таком соотношении образуется активный комплекс за счет окислительно-восстановительных взаимодействий гуминовых кислот и НЧ железа.

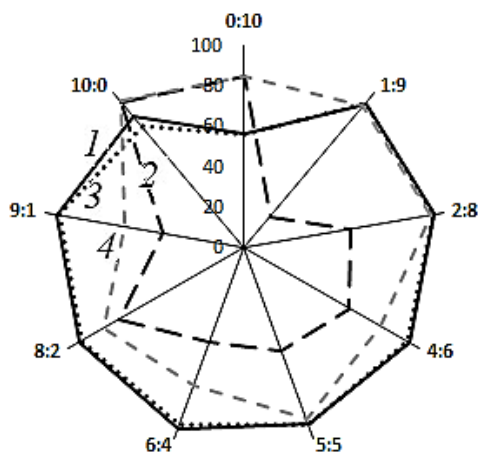


Рис. 1. Степень извлечения ионов свинца и кадмия при различном массовом соотношении НЧ и ГК: 1 – сорбция Cd^{2+} , 2 – Pb^{2+} на НЧ магнетита, 3 – сорбция Cd^{2+} , 4 – Pb^{2+} на НЧ железа

Fig. 1. The degree of extraction of lead and cadmium ions at different mass ratios of NP and HA: 1 – Cd^{2+} sorption, 2 – Pb^{2+} on magnetite NP, 3 – Cd^{2+} sorption, 4 – Pb^{2+} on iron NP

Взаимодействие НЧ магнетита с ГК приводит к синергетическому действию по отношению к извлекаемым ионам кадмия и свинца из водных растворов (рис. 3), что свидетельствует о различных механизмах сорбции ионов свинца и кадмия на

НЧ железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот. Соотношение ГК к НЧ магнетита 2:8 приводит к увеличению степени извлечения до 71%, что на 30% больше по сравнению с индивидуальными ГК и НЧ магнетита.

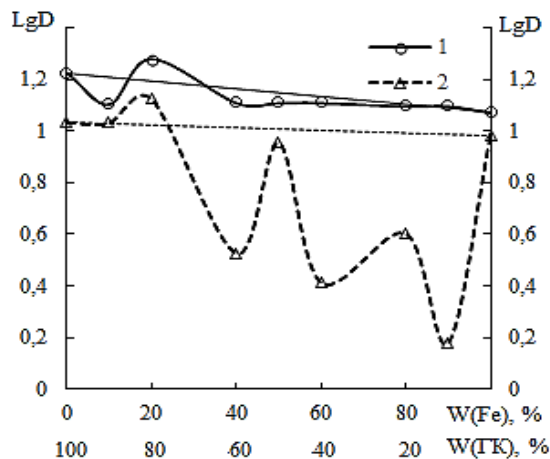


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения кадмия – 1 и свинца – 2 от соотношения массовой доли НЧ железа и ГК
Fig. 2. Dependence of the distribution coefficients of cadmium – 1 and lead – 2 on the ratio of the mass fraction of NP iron and HA

Вид изотерм сорбции кадмия на НЧ железа и магнетита свидетельствует о протекании Лэнгмюровской адсорбции с образованием мономолекулярного слоя (рис. 4).

Вид изотермы адсорбции ионов свинца на НЧ магнетита близок к виду изотермы Лэнгмюра. Для адсорбции свинца на НЧ железа характерно отсутствие прямолинейного участка, характеризующего насыщение адсорбента. Это может указывать на полимолекулярный характер адсорбции.

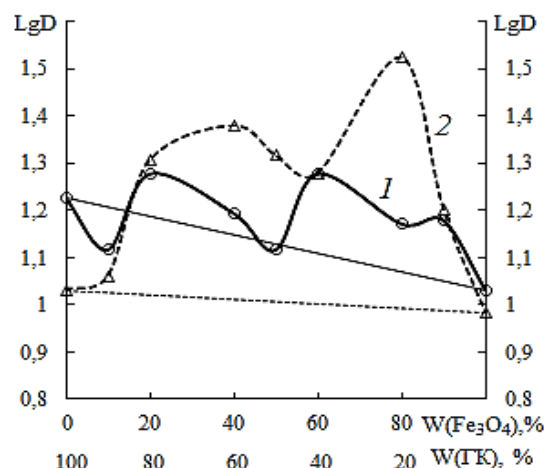


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения кадмия – 1 и свинца – 2 от соотношения массовой доли НЧ магнетита и ГК
Fig. 3. Dependence of the distribution coefficients of cadmium – 1 and lead – 2 on the ratio of the mass fraction of NP magnetite and HA

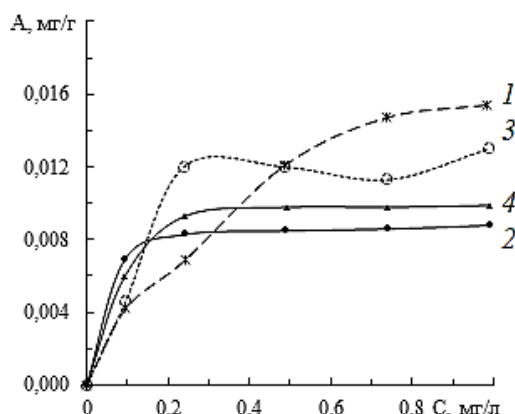


Рис. 4. Изотермы адсорбции ионов металлов на НЧ: 1 – Pb²⁺ на НЧ Fe, 2 – Cd²⁺ на НЧ Fe, 3 – Pb²⁺ на НЧ Fe₃O₄, 4 – Cd²⁺ на НЧ Fe₃O₄

Fig. 4 – Isotherms of adsorption of metal ions on the NP: 1 – Pb²⁺ on the Fe NP, 2 – Cd²⁺ on the Fe NP, 3 – Pb²⁺ on the Fe₃O₄ LF, 4 – Cd²⁺ on the Fe₃O₄ NP

Параметры изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха представлены в таблице.

Емкость адсорбционного слоя и небольшое значение константы равновесия адсорбции ионов

свинца на НЧ железа также подтверждают иной механизм сорбции в данной системе, что сказывается на взаимодействии с гуминовыми кислотами.

ВЫВОДЫ

Изучение равновесных зависимостей сорбции ионов свинца и кадмия на НЧ железа и магнетита из модельных растворов в присутствии гуминовых кислот показало, что улучшение сорбции ионов кадмия и свинца наблюдается только при соотношении НЧ Fe⁰ и ГК равным 2:8. Взаимодействие НЧ магнетита с ГК приводит к синергетическому действию по отношению к извлекаемым ионам кадмия и свинца из водных растворов, что позволяет их применять совместно для снижения негативного воздействия на окружающую среду.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

Таблица

Параметры изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха и величины достоверности аппроксимации
Table. Parameters of Langmuir and Freundlich isotherms and values of approximation reliability

сорбент	сорбтив	Изотерма Лэнгмюра			Изотерма Фрейндлиха		
		A _e	K	R ²	K _f	n	R ²
Fe	Cd	0,0090	38,23	0,9998	0,01	10,45	0,86
Fe	Pb	0,0479	0,49	0,9705	0,02	1,69	0,98
Fe ₃ O ₄	Cd	0,0105	21,08	0,9979	0,01	4,97	0,78
Fe ₃ O ₄	Pb	0,0145	7,47	0,9649	0,01	2,60	0,70

ЛИТЕРАТУРА

- Tong S., Schirnding Y.E., Prapamontol T. // *Bull. WHO*. 2000. V. 78. N 9. P. 1068-1077.
- Yap C.K., Al-Mutairi K.A. // *Biology*. 2021. V. 11. N 7. P. 1-40. DOI: 10.3390/biology11010007.
- Min T., Luo T., Chen L., Lu W., Wang Y., Cheng L., Ru S., Li J. // *Ecotoxic. Environ. Safety*. 2021. V. 226. N 112842. P.1-8. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112842.
- Pelalak R., Heidari Z., Khatami S.M., Kurniawan T.A., Marjan A., Shirazian S. // *Arab. J. Chem*. 2021. V. 14. N 3. P. 102991. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102991.
- Медведева И.В., Медведева О.М., Студенок А.Г., Студенок Г.А., Цейтлин Е.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 1. С. 6-27. DOI: 10.6060/ivkkt.20236601.6538.
- Толмачева В.В., Апяри В.В., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г. // *Ж. аналит. химии*. 2016. Т. 71. Вып. 4. С. 339–356. DOI: 10.7868/S0044450216040071.
- Coelho G.F., Gonc, alves Jr A.C., Tarley C.R.T., Casarin J., Nacke H., Francziskowski M.A. // *Ecol. Eng*. 2014. V. 73. P. 514-525. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.103.
- Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. // *Water Res*. 2013. V. 47. N 12. P. 3931–3946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.058.
- Zahra K., Rahbar-Kelishami A. // *J. Molec. Liq*. 2022. V. 368. Pt. B. P. 120751. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120751.

REFERENCES

- Tong S., Schirnding Y.E., Prapamontol T. // *Bull. WHO*. 2000. V. 78. N 9. P. 1068-1077.
- Yap C.K., Al-Mutairi K.A. // *Biology*. 2021. V. 11. N 7. P. 1-40. DOI: 10.3390/biology11010007.
- Min T., Luo T., Chen L., Lu W., Wang Y., Cheng L., Ru S., Li J. // *Ecotoxic. Environ. Safety*. 2021. V. 226. N 112842. P.1-8. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112842.
- Pelalak R., Heidari Z., Khatami S.M., Kurniawan T.A., Marjan A., Shirazian S. // *Arab. J. Chem*. 2021. V. 14. N 3. P. 102991. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.102991.
- Medvedeva I.V., Medvedeva O.M., Studenok A.G., Studenok G.A., Tseitlin E.M. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 1. P. 6-27 (in Russian). DOI: 10.60/ivkkt.20236601.6538.
- Tolmacheva V.V., Apyari V.V., Kochuk E.V., Dmitrienko S.G. // *J. Anal. Chem*. 2016. V. 71. N 4. P. 339-356 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044450216040071.
- Coelho G.F., Gonc, alves Jr A.C., Tarley C.R.T., Casarin J., Nacke H., Francziskowski M.A. // *Ecol. Eng*. 2014. V. 73. P. 514-525. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.09.103.
- Qu X., Alvarez P.J.J., Li Q. // *Water Res*. 2013. V. 47. N 12. P. 3931–3946. DOI: 10.1016/j.watres.2012.09.058.
- Zahra K., Rahbar-Kelishami A. // *J. Molec. Liq*. 2022. V. 368. Pt. B. P. 120751. DOI: 10.1016/j.molliq.2022.120751.

10. **Oladoye P.O.** // *Chemosphere*. 2022. V. 287. Pt 2. 132130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132130.
11. **Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzalluz M., Vilas-Vilela J.L.** // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. V. 17. N 16. P. 5817. DOI: 10.3390/ijerph17165817.
12. **Переломов Л.В., Переломова И.В., Лёвкин Н.Д., Мухина Н.Е., Корзини А., Андреони В.** // *Изв. Тул. гос. ун-та. Естеств. науки*. 2012. Вып. 3. С. 231-241.
13. **Rehman M.U., Rehman W., Waseem M., Hussain S., Haq S., Rehman M.A.** // *Environ. Sci. and Pollut. Res.* 2019. V. 26. N 19. P. 19968–19981. DOI: 10.1007/s11356-019-05276-x.
14. **Sebastian A., Nangia A., Prasad M.N.V.** // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 371. P. 261–272. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.021.
15. **Li S., Wang W., Liang F., Zhang W.X.** // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 322. Pt. A. P. 163–171. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.032.
16. **Huang P., Ye Z., Xie W., Chen Q., Li J., Xu Z., Yao M.** // *Water Res.* 2013. V. 47. N 12. P. 4050–4058. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.054.
17. **Wan D., Zhang N., Chen W., Cai P., Zheng L., Huang Q.** // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2018. V. 25. N 32. P. 32130-32139. DOI: 10.1007/s11356-018-3173-x.
18. **Sundman A., Byrne J. M., Bauer I., Menguy N., Kappler A.** // *Geochem. Transact.* 2017. V. 18. N 1. P. 1-12. DOI: 10.1186/s12932-017-0044-1.
19. **Bondarenko L., Kahru A., Terekhova V., Dzhardimalieva G., Uchanov P., Kydralieva K.** // *Nanomaterials (Basel)*. 2020. V. 10. N 2011. P. 1-18. DOI: 10.3390/nano10102011.
20. **Михеева Е.В.** Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра. Томск: Изд-во Томск. политех. ун-та. 2011. 36 с.
21. **Брусницына Л.А.** Адсорбционные равновесия на границе раздела фаз. Екатеринбург: УрФУ. 2019. 43 с.
22. **Гайдукова А.М., Похвалитова А.А., Конькова Т.В., Стоянова А.Д.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 119-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6587.
23. **Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М.** // *Вестн. МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 3. С. 45-49.
24. ГОСТ 9517-94. Топливо твердое методы определения выхода гуминовых кислот. М.: ИПК Изд-во стандартов. 1996. 12 с.
10. **Oladoye P.O.** // *Chemosphere*. 2022. V. 287. Pt 2. 132130. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.132130.
11. **Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzalluz M., Vilas-Vilela J.L.** // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2020. V. 17. N 16. P. 5817. DOI: 10.3390/ijerph17165817.
12. **Perelomov L.V., Perelomova I.V., Levkin N.D., Mukhina N.E., Baskets A., Andreoni V.** // *Izv. Tul. Gos. Univ. Estestv. Nauki*. 2012. V. 3. P. 231-241 (in Russian).
13. **Rehman M.U., Rehman W., Waseem M., Hussain S., Haq S., Rehman M.A.** // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2019. V. 26. N 19. P. 19968–19981. DOI: 10.1007/s11356-019-05276-x.
14. **Sebastian A., Nangia A., Prasad M.N.V.** // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 371. P. 261–272. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.021.
15. **Li S., Wang W., Liang F., Zhang W.X.** // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 322. Pt. A. P. 163–171. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2016.01.032.
16. **Huang P., Ye Z., Xie W., Chen Q., Li J., Xu Z., Yao M.** // *Water Res.* 2013. V. 47. N 12. P. 4050–4058. DOI: 10.1016/j.watres.2013.01.054.
17. **Wan D., Zhang N., Chen W., Cai P., Zheng L., Huang Q.** // *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2018. V. 25. N 32. P. 32130-32139. DOI: 10.1007/s11356-018-3173-x.
18. **Sundman A., Byrne J. M., Bauer I., Menguy N., Kappler A.** // *Geochem. Transact.* 2017. V. 18. N 1. P. 1-12. DOI: 10.1186/s12932-017-0044-1.
19. **Bondarenko L., Kahru A., Terekhova V., Dzhardimalieva G., Uchanov P., Kydralieva K.** // *Nanomaterials (Basel)*. 2020. V. 10. N 2011. P. 1-18. DOI: 10.3390/nano10102011.
20. **Mikheeva E.V.** Adsorption on a homogeneous solid surface. Langmuir equation. Tomsk: Izd. Tomsk. Politekh. Univ. 2011. 36 p. (in Russian).
21. **Brusnitsyna L.A.** Adsorption equilibria at the interface of phases. Ekaterinburg: UrFU. 2019. 43 p. (in Russian).
22. **Gaidukova A.M., Pokhvalitova A.A., Konkova T.V., Stoyanova A.D.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 119-125 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6587.
23. **Gerval'd A.YU., Prokopov N.I., Shiryakina Yu.M.** // *Vestn. MITKHT*. 2010. V. 5. N 3. P. 45-49 (in Russian).
24. ГОСТ 9517-94. Solid fuel methods for determining the yield of humic acids. M.: IPK Izd. standartov. 1996. 12 p.

Поступила в редакцию 19.12.2022
 Принята к опубликованию 12.05.2023

Received 19.12.2022
 Accepted 12.05.2023