

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ГУМИНОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МАРГАНЦА

Е.Д. Дмитриева, А.С. Титова, П.В. Оськин

Кафедра химии, Естественно-научный институт, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет», пр. Ленина, 92, Тула, Российская Федерация, 300012

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru, titovaal2001@gmail.com, pavelfraj@yandex.ru

Актуальной областью исследований является разработка экологичных сорбентов на основе природных полимеров – гуминовых кислот, обладающих повышенной сорбционной емкостью и высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов. Благодаря наличию в составе гуминовых кислот фенольных фрагментов, с целью повышения сорбционной способности гуминовых кислот за счет введения в их структуру дополнительных функциональных групп ответственных за связывание катионов тяжелых металлов проведена направленная химическая модификация с прекурсором иминодиуксусной кислотой по реакции Манниха. Синтез гуминовых композитов осуществлен в мягких условиях для предотвращения деструкции матрицы гуминовых кислот. Выход модифицированных препаратов составил 83-89%. Исследована связывающая способность гуминовых композитов по отношению к тяжелым металлам на примере катионов марганца. Обнаруженные различия в величинах степени извлечения ионов марганца из раствора модифицированными гуминовыми кислотами обусловлены количеством введенной при модификации иминодиуксусной кислоты, а также физико-химическими свойствами исходных гуминовых кислот. Установлено, что направленная химическая модификация гуминовых кислот способствует увеличению их сорбционной емкости по отношению к катионам марганца. Обнаружено, что степень извлечения ионов марганца из сорбционного раствора модифицированными гуминовыми кислотами зависит от количества, введенного в реакцию прекурсора. Сорбируемость на гуминовых композитах с минимальным количеством прекурсора ионов марганца составляет 7,5-32,7 мг/г, что превышает данный показатель известных сорбентов. Результаты исследования позволяют рассматривать композиты гуминовых кислот на основе иминодиуксусной кислоты в качестве сорбентов по отношению к ионам переходных металлов.

Ключевые слова: иминодиуксусная кислота, гуминовые кислоты, реакция Манниха, гуминовые композиты, сорбционная способность, модификация

SORPTION CAPACITY OF HUMIC COMPOSITES BASED ON IMINODIACETIC ACID IN RELATION TO MANGANESE IONS

E.D. Dmitrieva, A.S. Titova, P.V. Oskin

Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Tula State University, Lenina st., 92, Tula, Russia, 300012,

E-mail: dmitrieva_ed@rambler.ru, titovaal2001@gmail.com, pavelfraj@yandex.ru

A topical area of research is the development of environmentally friendly sorbents based on natural polymers, humic acids, which have an increased sorption capacity and high complexing ability in relation to heavy metal ions. Due to the presence of phenolic fragments in humic acids, in order to increase the sorption capacity of humic acids due to the introduction of additional functional groups responsible for the binding of heavy metal cations into their structure a directed chemical modification with the precursor iminodiacetic acid by Mannich reaction was carried out.

The synthesis of humic composites was carried out under mild conditions to prevent degradation of the humic acid matrix. The yield of modified preparations was 83-89%. The binding ability of humic composites in relation to heavy metals was investigated on the example of manganese cations. The observed differences in the recovery of manganese ions from the solution by modified humic acids are due to the amount of iminodiacetic acid introduced during the modification as well as to the physicochemical properties of the initial humic acids. It is established that directed chemical modification of humic acids promotes the increase of their sorption capacity in relation to manganese cations. It was found that the degree of extraction of manganese ions from the sorption solution by modified humic acids depends on the amount introduced into the reaction precursor. The sorbability on humic composites with the minimum precursor amount of manganese ions is 7.5-32.7 mg/g, which exceeds this index of known sorbents. The results of this study allow the composites of humic acids based on iminodiacetic acid to be considered as sorbents for transition metal ions.

Key words: iminodiacetic acid, humic acids, Mannich reaction, humic composites, sorption capacity, modification

Для цитирования:

Дмитриева Е.Д., Титова А.С., Оськин П.В. Сорбционная способность гуминовых композитов на основе иминодиуксусной кислоты по отношению к ионам марганца. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 53–59. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.7.

For citation:

Dmitrieva E.D., Titova A.S., Oskin P.V. Sorption capacity of humic composites based on iminodiacetic acid in relation to manganese ions. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 53–59. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.7.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты (ГК) – сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их последующей гумификации [1]. Гуминовые кислоты являются основной частью органического вещества почв (60-80%), торфов (до 40%), углей (20-90%) [2, 3] и представляют собой наиболее реакционноспособную фракцию гуминовых веществ, растворимую в щелочах, но нерастворимую в кислотах [3]. ГК обладают способностью связывать тяжелые металлы (ТМ) в нетоксичные комплексы [2], за счет наличия в их составе карбоксильных, фенольных и аминок групп [3–5] и углеводороды нефти [6–8].

Актуальной областью исследований является поиск решения проблемы разработки экологических сорбентов на основе синтетических [9] и природных полимеров – гуминовых кислот, обладающих повышенной сорбционной емкостью и высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов. Одно из направлений в данной области – это направленная химическая модификация гуминовых кислот с применением различных прекурсоров, позволяющая получить композиты, превосходящие исходные ГК

по сорбционным свойствам по отношению к разным классам поллютантов, и в частности ТМ. Выбор метода модификации гуминовых кислот обусловлен необходимостью проведения процесса с минимальной деструкцией исходной матрицы ГК. Известно, что повысить биологическую активность ГК можно ацилированием [5], а сорбционную способность, проведя модификацию ГК по типу фенолформальдегидной конденсации [10].

В связи с тем, что в состав ГК входят фенольные фрагменты [2–4], одним из способов их модификации в мягких условиях может быть аминотетилирование, введение в структуру матрицы ГК аминок групп, а именно α -гидроксиалкенов карбонильных соединений с образованием β -аминокарбонильных соединений – оснований Манниха [11]. В работе впервые проведена химическая модификация ГК по реакции Манниха с прекурсором – иминодиуксусной кислотой (ИДК), которая позволила повысить сорбционную емкость ГК по отношению к ионам марганца.

Целью настоящей работы являлось получение композитов гуминовых кислот по реакции Манниха на основе иминодиуксусной кислотой и выявление их сорбционной способности по отношению к тяжелым металлам на примере ионов марганца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ГК, выделенные стандартным способом [3, 4, 12] из торфов различного генезиса: сфагновый переходный (СПТ), сфагновый верховой (СВТ), черноольховый низинный (ЧНТ) и тростниковый низинный (ТНТ) [13]. Полученные гуминовые кислоты обогащены карбоксильными ($2,0 \pm 0,1 - 4,7 \pm 0,2$ моль/г) и фенольными группами ($5,2 \pm 0,3 - 8,2 \pm 0,3$ моль/г) [14], ответственными за связывание с ионами тяжелых металлов [2–4, 15]. Величины констант диссоциации функциональных групп ГК находятся в диапазоне: pK_1 3,62–6,2; pK_2 7,5–9,7 [16]. Подобно белкам считают, что при $pH < 7$ преимущественно диссоциируют карбоксильные группы различной степени кислотности, при $pH > 9$ – фенольные, а в при pH 7–8 частично обе функциональные группы [17].

Модификацию ГК иминодиуксусной кислотой проводили следующим образом: в три стеклянных стакана помещали 0,5 г гуминовых кислот, 100, 200 и 300 мг иминодиуксусной кислоты (МГК₁₀₀, МКГ₂₀₀, МГК₃₀₀ соответственно), приливали 300 мкл формалина при температуре 10 °С. Далее раствор нагревали до комнатной температуры и приливали 5 мл 30% раствора гидроксида натрия, реакцию смесь оставляли на 1 сут, затем раствор отфильтровали и сушили при комнатной температуре 24 ч.

Определение связывающей способности ГК по отношению к ионам Mn^{2+} . В пробирки помещали навески (0,0200 г) исходных/или модифицированных ГК, приливали 1,0 см³ 0,5000 моль/дм³ раствора сульфата марганца. Раствор перемешивали в течение часа на продольном встряхивателе. Остаточное содержание иона марганца в растворе определяли титрованием с индикатором эриохром черный Т. В колбу для титрования последовательно вносили 2,0 см³ раствора аммиачного буфера ($pH = 10$), 1,0 см³ 20% триэаноламина солянокислого, 0,1 см³ сорбционного раствора, на кончике шпателя гидроксиламина солянокислого (гидразин солянокислый) и индикатор эриохром черный Т (перетертый с NaCl) в соотношении 3:1. В результате раствор приобретал фиолетовый цвет. Полученный раствор титровали этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) ($C = 0,005$ моль/дм³) до синего цвета. Если в процессе титрования раствор становился коричневым, дополнительно добавляли гидроксиламин (гидразин).

Степень извлечения ($Q, \%$) ионов марганца из раствора определяли, как отношение концентрации сорбированных на ГК ионов металла к концентрации исходного раствора металла по формуле:

$$Q = \frac{C_0 - C_{Me^{2+}}}{C_0} \quad (1)$$

где C_0 – концентрация Me^{2+} в исходном растворе; $C_{Me^{2+}}$ – концентрация Me^{2+} в растворе после сорбции.

Определение сорбционной способности ГК по отношению к ионам Mn^{2+} . В пробирки помещали навески (0,0200 г) исходных/или модифицированных иминодиуксусной кислотой ГК и приливали раствор сульфата марганца с концентрацией 50 г/дм³ и дистиллированную воду в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Приготовление растворов для получения изотерм адсорбции ионов марганца на гуминовых кислотах

V (MnSO ₄), см ³	V (H ₂ O), см ³	V (аликвоты), см ³
1,0	-	0,1
0,8	0,2	0,1
0,6	0,4	0,1
0,4	0,6	0,2
0,2	0,8	0,3
0,1	0,9	0,5

Раствор перемешивали в течение часа на продольном встряхивателе, затем центрифугировали (7000 об/мин в течение 5 мин). В аликвотной части надосадочного раствора методом кондуктометрического титрования определяли концентрацию несорбированных ионов марганца. Для этого в электрохимическую ячейку вносили аликвотный объем анализируемого раствора надосадочной жидкости (табл. 1), помещали датчики и при непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки титровали ($n=6$) раствором ЭДТА с концентрацией 0,0050 моль/дм³. Измерения электропроводности проводили с интервалом 20 с при комнатной температуре. Рассчитывали равновесную концентрацию ионов Mn^{2+} . Количество сорбированного на ГК ионов металла определяли, как разность между его количеством в исходном растворе и оставшемся в надосадочном растворе. Сорбируемость (Γ , мг/г) ионов марганца определяли по формуле:

$$\Gamma = \frac{C_0 - C_{Me^{2+}}}{m_{нав.}} \cdot V \quad (2)$$

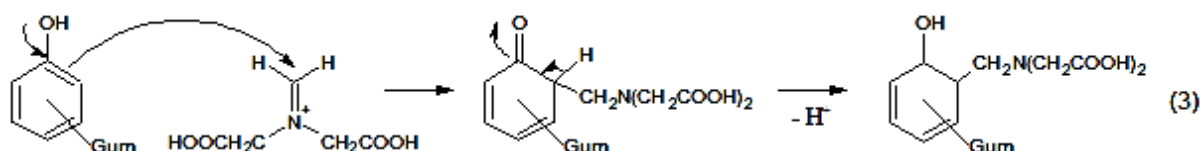
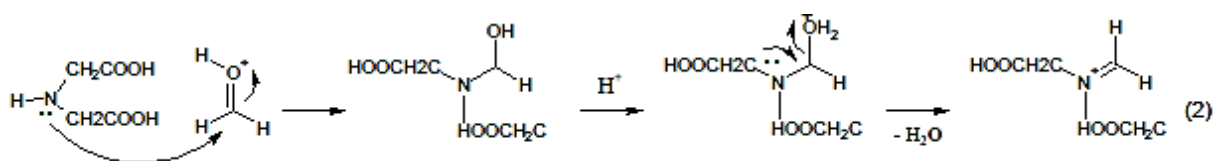
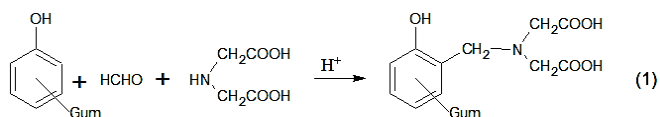
где Γ – сорбируемость ионов металла, мг/г; C_0 – концентрация Me^{2+} в исходном растворе (мг/дм³); $C_{Me^{2+}}$ – равновесная концентрация Me^{2+} в растворе (мг/дм³); V – объем исходного раствора металла (дм³); $m_{нав.}$ – масса навески гуминовых кислот (г).

На основании полученных данных строили изотермы сорбции зависимости величины сорбции от начальной концентрации ионов Mn^{2+} , которые

аппроксимировали уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Особенностью структуры гуминовых кислот является наличие ароматического каркаса, содержащего фенольные фрагменты [2–4], что определяет возможность осуществления модификации по реакции Манниха согласно схеме 1:



Реакция Манниха начинается с нуклеофильного взаимодействия амина к карбонильной группе с последующей дегидратацией до основания Шиффа. Основание Шиффа представляет собой электрофил, который реагирует на второй стадии при электрофильном добавлении с енолом, образованным из карбонильного соединения, содержащего ион водорода [19].

Выходы модифицированных ГК составил 83-89%. Полученные композиты темно-коричневого цвета, растворимы в щелочи, нерастворимы в кислой среде. Растворимость в воде модифицированных ГК выше, чем исходных ГК, за счет более ярко выраженных кислотных свойств, возникающих вследствие стабилизации депротонированной формы, определяемой образованием сопряженной системы.

Влияние модификации гуминовых кислот на связывание ионов тяжелых металлов определяли по отношению к иону марганца. Оценивали степень извлечения ($Q\%$) Mn^{2+} из сорбционного раствора исходными и модифицированными ГК в зависимости от введенного количества прекурсора. Концентрацию ионов марганца в растворе определяли комплексонометрическим титрованием. Чет-

кий переход окраски раствора от фиолетовой к синей, обусловлен использованием аммиачного буфера с $pH=10$. В данном случае логарифм условной константы устойчивости комплексона марганца $lg\beta^{уст.}(MeY^{2-}) = 13,55$, а металоиндикаторного комплекса – $lg\beta^{уст.}(MeInd^{-}) = 9,6$ [20]. Для предотвращения выпадения осадка $Mn(OH)_2$ в начале работы добавляли триэтаноламин, образующий с марганцем малоустойчивый комплекс. Чтобы не допустить окисления Mn^{2+} в качестве восстановителя использовали гидросиламин солянокислый [21]. Результаты определения связывающей способности исходных и модифицированных ГК приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень извлечения катионов марганца ГК	
ГК	Степень извлечения Q, %
ГК ЧНТ	10,80 ± 0,06
МГК ЧНТ ₁₀₀	22,2 ± 0,1
МГК ЧНТ ₂₀₀	9,28 ± 0,09
МГК ЧНТ ₃₀₀	0,19 ± 0,09
ГК ТНТ	11,7 ± 0,2
МГК ТНТ ₁₀₀	11,93 ± 0,09
МГК ТНТ ₂₀₀	8,14 ± 0,05
МГК ТНТ ₃₀₀	2,27 ± 0,08

Как видно из данных представленных в табл. 2 модификация гуминовых кислот приводит к росту степени извлечения ионов марганца из раствора, только в случае ГК ЧНТ с минимальным количеством перкурсора – иминодиуксусной кислоты 100 мг. В данном случае степень извлечения возрастает в 2 раза. При использовании других количеств иминодиуксусной кислоты при модификации наблюдается снижение степени извлечения

ионов марганца, что связано с протеканием побочной реакцией фенолформальдегидной конденсации и образованием фенолгуминовых новолаков [6, 22].

Для композитов, содержащих 100 мг ИДК определяли сорбционную емкость по отношению к ионам Mn^{2+} . Изотермы сорбции катионов марганца на исходных и модифицированных ГК представлены на рис. 1. Изотермы сорбции аппроксимировали уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха табл. 3.

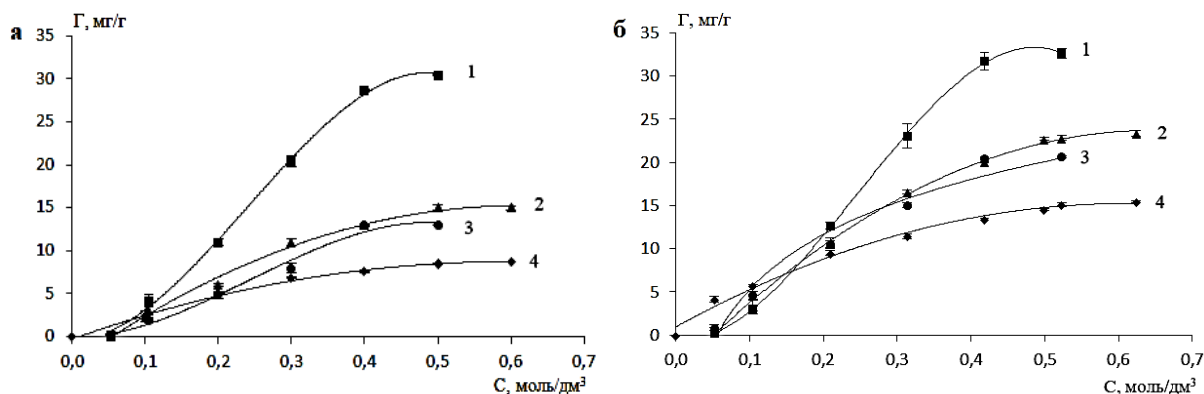


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} на исходных (а) и модифицированных (б) гуминовых кислотах: 1 – ТНТ, 2 – СВТ, 3 – СПТ, 4 – ЧНТ

Таблица 3

Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха ($R=0,97-0,99$)

ГК	Уравнение Ленгмюра		Уравнение Фрейндлиха	
	Γ_{∞} , мг/г	K_L , моль/дм ³	K_{FL}	n
ЧНТ	$11,4 \pm 0,2$	$0,27 \pm 0,02$	$13,68 \pm 0,08$	$0,59 \pm 0,05$
ЧНТ + ИДК	$16,84 \pm 0,04$	$0,17 \pm 0,03$	$20,35 \pm 0,35$	$0,64 \pm 0,24$
ТНТ	$28,9 \pm 0,2$	$0,64 \pm 0,02$	18 ± 1	$0,5 \pm 0,1$
ТНТ + ИДК	$32,7 \pm 0,3$	$12,0 \pm 0,3$	$25,8 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
СВТ	$2,3 \pm 0,1$	$0,37 \pm 0,06$	44 ± 1	$0,7 \pm 0,2$
СВТ + ИДК	$7,5 \pm 0,1$	$0,49 \pm 0,06$	61 ± 5	$0,7 \pm 0,1$
СПТ	$12,2 \pm 0,4$	$0,58 \pm 0,03$	$7,8 \pm 0,9$	$0,49 \pm 0,07$
СПТ + ИДК	$20,83 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,03$	$65,6 \pm 0,6$	$0,85 \pm 0,05$

Как видно из представленных данных, адсорбция катионов марганца хорошо описывается как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха, которое выполняется по отношению к адсорбентам с неоднородной поверхностью при наличии сильного взаимодействия между адсорбированными частицами, с высокими значениями коэффициентов корреляции ($R=0,97-0,99$) [23–24]. Параметры моделей изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха достаточно хорошо согласуются с данными, полученными другими исследователями: константы n варьируются от 0,4 до 0,85 [25–28]. Модификация гуминовых кислот иминодиуксусной кислотой позволила увеличить сорбционную емкость гуминовых композитов по сравнению с исходными ГК.

По сорбционной способности гуминовые кислоты, модифицированные иминодиуксусной кислотой располагаются в следующей последовательности ГК ТНТ > ГК СПТ > ГК ЧНТ > ГК СВТ. Полученные гуминовые композиты по сорбционной емкости по отношению к ионам марганца превышают сорбенты, описанные в литературе, например, окисленного воздухом активированного угля [22–27] и гуминовых кислот на сорбенте деалтоме (агломерат многослойных углеродных нанотрубок) [26, 28].

ВЫВОДЫ

Проведена направленная химическая модификация гуминовых кислот с прекурсором иминодиуксусной кислотой по реакции Манниха для получения композитов обладающих повышенной

сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов. Выход гуминовых композитов составил 83-89%. Показано, что степень извлечения ионов марганца из раствора модифицированными ГК зависит от количества, введенного в реакцию прекурсора. Модифицированные ГК ЧНТ иминодиуксусной кислотой с содержанием 100 мг извлекают из сорбционного раствора более 20% катионов марганца. Сорбционная емкость модифи-

цированных гуминовых кислот превышает исходные ГК и имеет значения от 7,5 до 32,7 мг/г, что превышает данный показатель сорбентов описанных в литературе.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Марус С.И., Самородова И.М. Коррекция обменных процессов в организме крупного рогатого скота препаратом на основе Витартила ББК 48я431. М.: 43. 2015. С. 32.
2. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Санкт-Петербург: Изд. Санкт-Петербургского государственного университета. 2014. 248 с.
3. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Издательство Московского государственного университета. 2005. 295 с.
4. Логвинова Л.А., Зыкова М.В., Кривошченко С.В., Дрыгунова Л.А., Передерина И.А., Голубина О.А., Перминова И.В., Константинов А.И., Белоусов М.В. Химия растительного сырья. 2022. № 1. С. 277–288. DOI: 10.14258/jcprm.20220110663.
5. Хилько С.Л., Семёнова Р.Г., Ефимова И.В., Смирнова О.В., Бережной В.С., Рыбаченкой В.И. Хим. тверд. топлива. 2015. № 4. С. 8–15. DOI: 10.7868/S0023117715040040.
6. Гречищева Н.Ю., Дмитриева Е.Д., Стародубцева К.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 136-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6927.
7. Гречищева Н.Ю., Дмитриева Е.Д., Стародубцева К.А., Заворотный В.Л. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895.
8. Дмитриева Е.Д., Гриневич В.И., Герцен М.М. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. LXVI. № 1. С. 42–56. DOI: 10.6060/rcj.2022661.7.
9. Старчак Е.Е., Ушакова Т.М., С.С. Гостев, Гринева В.Г., Крашенинников В.Г., Новокшионова Л.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 4. С. 19–22. DOI: 10.6060/Rcj.2023674.4.
10. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д., Яничкина О.С., Иванов С.В. Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 4. С. 156–164. DOI 10.26456/vtchem2019.4.18.
11. Гандурина Л.В. Очистка сточных вод с применением синтетических флокулянтов. М.: «ДАР/ВОДГЕО». 2016. 198 с.
12. Ferrer I., Zweigenbaum J.A. J. Chromatogr. A. 2010. 1217. P. 5674–5686. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.07.002.
13. Бойкова О.И., Волкова Е.М. Изв. ТулГУ. Естеств. науки. 2013. № 3. С. 253–264.
14. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В. Вестник ТвГУ. Сер.: Хим. 2019. Вып. 35. № 1. С. 134–146. DOI:10.17223/24135542/7/1.
15. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2017. Т. 159. кн. 4. С. 575–588.
16. Заварзина А.Г., Демин В.В. Почвоведение. 1999. № 10. С. 1246–1251.
17. Whaley W.M., Govindachari T.R. Org. React. 1951. V. 6. P. 74. DOI: 10.1002/0471264180.or006.03.

REFERENCES

1. Marus S.I., Samorodova I.M. Correction of metabolic processes in the body of cattle with a preparation based on Vitarтил BBK 48ya431. M.: 43. 2015. P. 32. (in Russian).
2. Popov A.I. Humic substances: properties, structure, formation. St. Petersburg: Publishing House of St. Petersburg State University. 2014. 248 p. (in Russian).
3. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. Chemistry of soils. M.: Moscow State University Publishing House. 2005. 295 p. (in Russian).
4. Logvinova L.A., Zyкова M.V., Krivosshchenko S.V., Drygunova L.A., Perederina I.A., Golubina O.A., Perminova I.V., Konstantonov A.I., Belousov M.V. Chemistry of plant raw materials. 2022. N 1. P. 277–288. DOI: 10.14258/jcprm.20220110663. (in Russian).
5. Khilko S.L., Semenova R.G., Efimova I.V., Smirnova O.V., Berezhnoy V.S., Rybachenkoi V.I. Chemical solid. fuel. 2015. N 4. P. 8–15. DOI: 10.7868/S0023117715040040. (in Russian).
6. Grechishcheva N.Yu., Dmitrieva E.D., Starodubtseva K.A. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.] 2024. V. 67. N 7. P. 136-143. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.6927.
7. Grechishcheva N.Yu., Dmitrieva E.D., Starodubtseva K.A., Zavorotnyy V.L. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.] 2024. V. 67. N 2. P. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6895. (in Russian).
8. Dmitrieva E.D., Grinevich V.I., Gertsen M.M. Ros. Khim. Zh. 2022. V. LXVI. N 1. P. 42–56. DOI: 10.6060/rcj.2022661.7. (in Russian).
9. Starchak E.E., Ushakova T.M., Gostev S.S., Grinev V.G., Krasheninnikov V.G., Novokshonova L.A. Ros. Khim. Zh. 2023. V. 67. N 4. P. 19–22. DOI: 10.6060/Rcj.2023674.4. (in Russian).
10. Herzen M.M., Dmitrieva E.D., Yanichkina O.S., Ivanov S.V. TvSU Bulletin. Series: Chemistry. 2019. N 4. P. 156–164. DOI 10.26456/vtchem2019.4.18. (in Russian).
11. Gandurina L.V. Wastewater treatment using synthetic flocculants. M.: "DAR/VODGEO". 2016. 198 p. (in Russian).
12. Ferrer I., Zweigenbaum J.A. J. Chromatogr. A. 2010. 1217. P. 5674–5686. DOI: 10.1016/j.chroma.2010.07.002.
13. Boikova O.I., Volkova E.M. Izv. TulGU. Estestv. Nauki. 2013. N 3. P. 253–264. (in Russian).
14. Dmitrieva E.D., Leontieva M.M., Osina K.V. Vest. TvGU. Ser.: Khim. 2019. V. 35. N 1. P. 134–146. (in Russian). DOI:10.17223/24135542/7/1.
15. Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V., Leontieva M.M., Glebov N.N. Cauldron. un-ta. Ser. Natures. science. 2017. V. 159. book 4. P. 575–588. (in Russian).
16. Zavarzina A.G., Demin V.V. Soil science. 1999. N 10. P. 1246–1251. (in Russian).

18. *Rostal-Berenguer J.* *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2021. V. 363. N 3. P. 602–628.
19. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. М., 1976.
20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Рипол Классик, 2013.
21. *Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A., Abid I.M., Davies G.* *Chemosphere*. 2006. N 63. P. 477–483. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.049.
22. *Perminova I.V.* *Environmental Science & Technology*. 2005. V. 39. № 21. P. 8518–8524.
23. Рогова О.Б., Водяницкий Ю.Н. Бюлл. Почв. инта им. В.В. Докучаева. 2010. № 65. С. 65–74.
24. Парфиг Г., Лыгин В.И., Рочерстер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.
25. Симонова В.В. Химия твердого топлива. 2010. № 2. С. 47–49.
26. *Machida M., Mochimaru T., Tatsumoto H., Lead M.* *Carbon*. 2006. V. 44. N. 13. P. 2681–2688.
27. Леонтьева М.М., Богатырев Ю.В., Сундюкова К.В., Дмитриева Е.Д. Известия ТвГУ. Естественные науки. 2017. Вып. 1. С. 49–57.
28. Ковтун А.И., Хилько С.Л., Рыбаченко В.И. Химия твердого топлива. 2011. № 5. С. 50–62.
17. *Whaley W.M., Govindachari T.R.* *Org. React.* 1951. V. 6. P. 74. DOI: 10.1002/0471264180.or006.03.
18. *Rostal-Berenguer J.* *Advanced Synthesis & Catalysis*. 2021. V. 363. N 3. P. 602–628.
19. *Vatsuro K.V., Mishchenko G.L.* *Nominal reactions in organic chemistry. M.*, 1976. (in Russian).
20. *Lurie Yu.Yu.* *Handbook of analytical chemistry. Ripol Classic*, 2013. (in Russian).
21. *Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A., Abid I.M., Davies G.* *Chemosphere*. 2006. N 63. P. 477–483. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.049.
22. *Perminova I.V.* *Environmental Science & Technology*. 2005. V. 39. N 21. P. 8518–8524.
23. *Rogova O.B., Vodyanitsky Y.N.* *Soil. inta named after V.V. Dokuchaev*. 2010 N 65. P. 65–74 (in Russian).
24. *Porfig G., Lygin V.I., Rochester K.* *Adsorption from solutions on surfaces of solids. M.: Mir*. 1986. 488 p. (in Russian).
25. *Simonova V.V.* *Solid fuel chemistry*. 2010. N 2. P. 47–49. (in Russian).
26. *Machida M., Mochimaru T., Tatsumoto H., Lead M.* *Carbon*. 2006. V. 44. N 13. P. 2681–2688.
27. *Leontieva M.M., Bogatyrev Yu.V., Syundyukova K.V., Dmitrieva E.D.* *Izvestia TvSU. Natural sciences*. 2017. N 1. P. 49–57. (in Russian).
28. *Kovtun A.I., Khilko S.L., Rybachenko V.I.* *Solid fuel chemistry*. 2011. N 5. P. 50–62.

Поступила в редакцию 11.03.2024
Принята к опубликованию 15.05.2024

Received 11.03.2024
Received 15.05.2024