

УДК 543.554

**О. М. Гузенко, Д. В. Снігур, О. М. Чеботарьов, О. М. Жуковецька,
А. В. Демчук**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
65082, Одеса, вул. Дворянська, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ МАНГАНУ У ФОРМІ КОМПЛЕКСУ З КАРМОАЗІНОМ НА АНІОНІТІ АВ-17-8 У ДИНАМІЧНОМУ РЕЖИМІ

Із залученням динамічних і кінетичних кривих, що враховують зміну коефіцієнту швидкості процесу сорбції від часу його протікання, проведена оцінка механізму формування адсорбційних шарів у сорбційній колонці при вилученні комплексу мангану(II) з продуктом окиснення 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолу-1 аніонообмінником АВ-17-8 у динамічному режимі. На підставі розрахованих масообмінних коефіцієнтів процесу сорбції та відповідної ізотерми встановлено оптимальні умови вилучення комплексу, а саме: об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку становить 8 см³/хв.; діаметр колонки – 10,0 мм; наважка сорбенту – 0,5 г; діаметр зерен іоніту – 0,43÷0,50 мм. Одержані данні в подальшому можуть бути використані для розробки тест-системи у варіанті індикаторної трубки, а також і кількісного визначення мангану у водах різних категорій за допомогою відповідних кольорометричних шкал.

Ключові слова: манган, кармоазін, сорбція, кінетика, динамічний режим.

Однією з важливих задач аналітичної хімії – є розробка нових високочутливих методів визначення біогенних елементів, які впливають на стан природних водойм. Сполуки Мангану потрапляють у водойми зі стічними водами марганцевих збагачувальних фабрик, металургійних заводів, підприємств хімічної промисловості та з шахтними водами. Зрештою Манган активно включається у біогеохімічний колообіг за участю водних організмів, насамперед фітопланктону [1, 2].

Загальновідомо, що Манган, як важкий метал, є загрозливим для біоти через його гостру токсичність і здатність до акумуляції у водоймах до небезпечних рівнів. У процесі окиснення і адсорбції на завислих у воді органічних і неорганічних частинках Манган переходить у форми, які накопичуються у донних відкладах, зумовлюючи вторинне забруднення водойм, а вихід його з мулових шарів значно погіршує якість води та є загрозливим для питного водопостачання [2, 3]. Надмірне надходження сполук Мангану в організм людини і тварин спочатку може призвести до ураження центральної нервової системи, згодом – до порушення функціонування легеневої, серцево-судинної та гепатобіліарної систем.

Серед органічних реагентів (ОР), що здатні до взаємодії з іонами Мангану у відповідному ступені окиснення з утворенням забарвлених продуктів реакції, в основному використовуються такі: формальдоксим, 1-(2-піридилазо)-нафтол-2, 4-(2-піридилазо)-резорцин, діетилдітіокарбамінат натрію, дитизон, піридин, дифенілкарбазон та ін. [4]. Проте перераховані ОР, як і більшість інших ОР характеризуються малою селективністю, що потребує маскування або відокремлення заважаючих мікро- та мікроелементів та ускладнює визначення цільового іону металу. Особливий інтерес викликають реакції, які супроводжуються зміною

окисно-відновного потенціалу (**ОВП**) хімічної системи, у наслідок чого проходить взаємне окиснення-відновлення металу і ОР з утворенням стійкої комплексної сполуки (**КС**) [5, 6], а перевагою при використанні таких реакцій в аналізі є збільшення їх селективності. Уваги заслуговують органічні редокс-реагенти, одним із яких є 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтол-1 (кармоазін–**КАН**). Так, в роботах [5, 6] показано, що серед р- та d- полівалентних елементів з КАН здатні взаємодіяти такі редокс-пари як: $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$ (0,907 В), $\text{SeO}_4^{2-}/\text{SeO}_3^{2-}$ (1,15 В), $\text{VO}_4^-/\text{VO}^+$ (1,26 В), $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ (1,33 В) та $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (1,51 В), що обумовлено величиною їх ОВП.

У роботах [5-7] вперше досліджено процес комплексоутворення Маргану(VII) з КАН. Показано, що у слабкокислому середовищі (рН 6) Mn(VII) відновлюється до Mn(II), а КАН деструктивно окислюється до двох самостійних нітрогеновмістних органічних сполук. Подальша стадія комплексоутворення протікає між іонами Mn(II) і одним із продуктів окиснення молекули КАН з утворенням негативно зарядженої, забарвленої у цегляно-рожевий колір КС складу $\text{Me:L} = 1:1$ ($\lambda = 430$ нм, $\text{pH}_{\text{компл.}} = 6$, $\varepsilon = 9,5 \cdot 10^3$). Отриманий комплекс може бути рекомендований в якості аналітичної форми при розробці простих і зручних у використанні індикаторних трубок (ІТ), які працюють у динамічному режимі й заповнені твердим носієм (сорбентом). При цьому процеси сорбції-десорбції, які протікають в ІТ необхідно розглядати як багатостадійний гетерогенний процес, який включає ряд закономірностей масопереносу при обтіканні частинок сорбенту суцільною рідкою фазою розчину сорбату з врахуванням гідродинамічних умов [8-10], а найважливішими параметрами, які характеризують ефективність і фізико-хімічні особливості гетерогенних систем, що працюють в динамічному режимі сорбції, є термодинамічні й, в першу чергу, кінетичні [11, 12]. Вивчення впливу властивостей сорбенту, складу розчину, швидкості його пропускання через сорбційну колонку, температури й інших факторів на термодинамічні й кінетичні характеристики процесу сорбції, є необхідним етапом при дослідженні механізму формування адсорбційного шару на поверхні гранул сорбенту.

Таким чином, мета даної роботи полягає в оптимізації умов сорбційного вилучення Мангану у вигляді його комплексу з продуктом окиснення 4-сульфо-2(4'-сульфонафталіном-1'-азо)нафтолу-1 аніонообмінником АВ-17-8 у динамічному режимі.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Приготування вихідного розчину КС проводили за методикою [7] наступним чином: в ряд мірних колб місткістю 100 см³ послідовно вносили від 0,18 до 12,00 см³ розчину Mn(VII) концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, по 2 см³ розчину КАН ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) та доводили об'єм до мітки бідистильованою водою з рН 6, ретельно перемішували отримані розчини. Світлопоглинання розчинів вимірювали через 10 хв на спектрофотометрі СФ-46 у скляній кюветі з товщиною оптичного шару $l = 2$ см при довжині хвилі 430 нм відносно розчину холостого досліді.

Динамічне сорбційне концентрування здійснювали за допомогою сильноосновного органополімерного аніонообмінника АВ-17-8 (Cl-форма) при варіюванні наступних параметрів: діаметр зерен сорбенту різних фракцій – d_3 , мм: $0,15 \div 0,30$ –

0,30÷0,40 – 0,40÷0,43 – 0,43÷0,50, які знаходилися у термостатованій при 20°C сорбційній колонці діаметром – d_k , мм: 6 – 8 – 10; початкова концентрація ($c_{\text{поч}}$) комплексу на вході в сорбційну колонку від 0,2 мг/дм³ до 2 мг/дм³; маса наважки сорбенту (m_c) 0,5 г; об'ємна швидкість ($V_{\text{об}}$) пропускання розчину КС через сорбційну колонку від 4,0 до 10,0 см³/хв.

Отримані данні опрацьовували за допомогою наступних формул:

$$A = \frac{c_{\text{поч.}} - c_{\text{зал.}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ну}},$$

$$\tau_{\text{конт.}} = \frac{V_{\text{сорб.}}}{V_{\text{об.}}},$$

$$\beta = \frac{dM}{L \cdot F \cdot \Delta c (1 - \varepsilon) \tau},$$

де A – кількість сорбованого КС у фазі сорбенту, мг/г; m_c – маса наважки сорбенту, г; $V_{\text{р-ну}}$ – об'єм робочого розчину КС, який був у контакті з фазою сорбенту, см³; $\tau_{\text{конт.}}$ – час контакту розчину КС з фазою сорбенту, хв.; $V_{\text{сорб.}}$ – об'єм сорбенту у колонці, см³; β – коефіцієнт масообміну, с⁻¹; dM – величина сорбції в кг за 1 с; Δc – середня рушійна сила процесу, кг/м³ ($\Delta c = c_{\text{поч}} - c_{\text{зал}}$); F – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; ε – пористість шару аніоніту; $V_{\text{об}}$ – об'ємна швидкість пропускання розчину крізь шар сорбенту, см³/хв.; τ – час при виході на плато, хв. ($\tau = V_{\text{р-ну}} \cdot V_{\text{об.}}$); H_c – висота шару сорбенту, м; S_k – площа поперечного перерізу сорбційної колонки, м²; $\Delta c \approx c_{\text{поч.}}$ – середня концентрація КС у сорбційній колонці, кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо [11, 12] побудова динамічних кривих сорбції дозволяє оцінити не тільки робочі характеристики сорбенту, але й одержати інформацію про специфіку утворення адсорбційних шарів на їхній поверхні. Із цією метою отримані вихідні криві сорбції КС аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 1).

При порівняльному аналізі вихідних кривих можна відмітити ідентичність їх форми, а також наявність трьох ділянок, які характеризують відповідні етапи формування адсорбційних шарів КС на поверхні аніоніту. Ділянки I та II свідчать про початковий етап формування моношару на поверхні сорбенту; ділянка III – про завершення формування моношару, що супроводжується утворенням більш щільного адсорбційного шару. Цей факт можна пояснити наступним чином. Основним процесом, який визначає адсорбційну взаємодію у досліджуваній системі є електростатичне притягання негативно зарядженого комплексу позитивно зарядженою поверхнею аніоніту та утворення міцного моношару комплексу. Додаткове закріплення комплексу обумовлене дисперсійними взаємодіями між молекулами КС та фенільними радикалами матриці АВ-17-8. При цьому адсорбційний моношар КС частково гідрофобізує поверхню гранул аніоніту й імовірно розташовується переважно планарно (ділянки I та II). У подальшому, формування більш

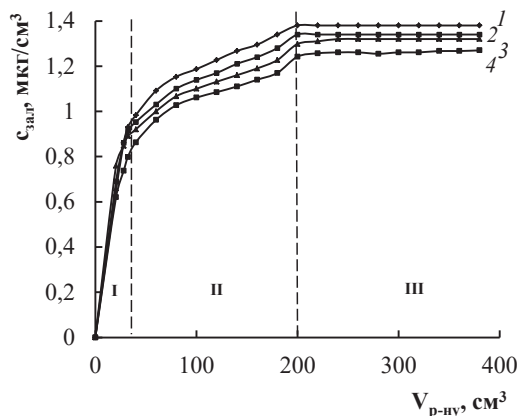


Рис. 1. Вихідні криві сорбції досліджуваного КС у фазі сорбенту АВ-17-8 ($C_{\text{поч. Mn(VII)}} = 2,0$ мкг/см³; $d_k = 10$ мм, $m_s = 0,5$ г; $d_s = 0,43 \div 0,50$ мм; $V_{\text{об}}$, см³/хв: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10).

Fig. 1. The initial sorption curves of studied complex by AV-17-8 surface ($C_{\text{init. Mn}} = 2.0$ mg/cm³; $d_k = 10$ mm, $m_s = 0.5$ g; $d_s = 0.43 \div 0.50$ mm; V_v , cm³/min: 1 – 4, 2 – 6, 3 – 8, 4 – 10).

щільного адсорбційного шару (ділянка III) на гідрофобізованій поверхні, може бути пов'язано з частковою переорієнтацією молекул КС відносно поверхні сорбенту, що призводить до відкриття нових адсорбційних центрів, які були заблоковані молекулами КС.

Для виявлення індивідуальних особливостей сорбції комплексу на АВ-17-8 проведено обробку відповідних вихідних кривих, отриманих при варіюванні $V_{\text{об}}$, d_k та d_s у координатах $A = f(\tau_{\text{конт.}})$ та розраховані числові значення коефіцієнтів швидкості процесу сорбції (B , мг/(г·хв)), які узагальнено в таблиці.

Таблиця

Числові значення коефіцієнту B досліджуваній системі

Table

The values of the coefficient B in the studied system

	Параметр системи					
	$V_{\text{об}}$, см ³ /хв				d_k , мм	d_s , мм
	4	6	8	10	4 – 6 – 8 – 10	0,15÷0,30; 0,30÷0,40; 0,40÷0,43; 0,43÷0,50
B , мг/(г·хв)	9,24	15,75	19,72	27,52	19,72	16,16

Як видно з таблиці, при формуванні адсорбційного шару вищеописаний процес переорієнтації КС відносно поверхні сорбенту, а отже й коефіцієнт швидкості процесу сорбції, збільшується зі зростанням $V_{\text{об}}$. Отже, максимальні значення коефіцієнту B спостерігаються при $V_{\text{об}} = 10$ см³/хв. До того ж коефіцієнт B залишається незмінним при варіюванні d_s і d_k . Останнє підтверджують графічні

залежності коефіцієнта масообміну (β , 1/с) від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту, які отримані при варіюванні $V_{об}$, d_3 та d_k (рис. 2). Враховуючи ідентичний характер кривих, отриманих при варіюванні d_3 та d_k , на рис. 2б наведено залежності, отримані при різних d_k .

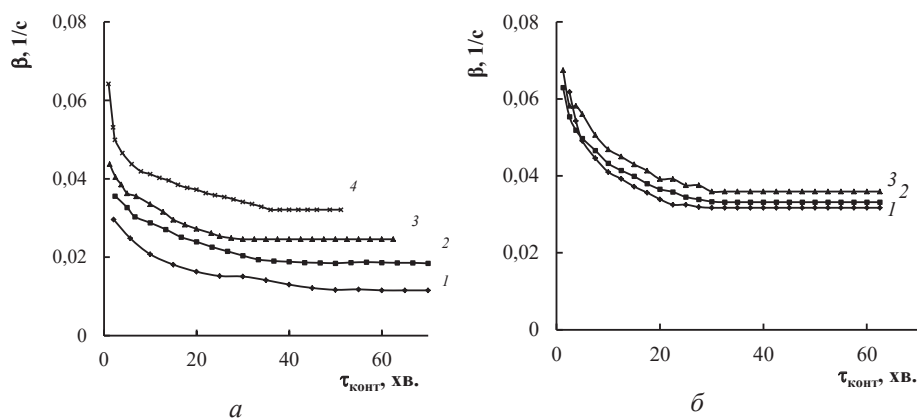


Рис. 2. Залежність коефіцієнта масообміну від часу контакту розчину сорбату з фазою сорбенту (а – при варіюванні $V_{об}$, $\text{см}^3/\text{хв}$: 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; б – при варіюванні d_k , мм: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10).

Fig. 2. The dependence of the mass transfer coefficient on the contact time of the sorbate solution with the sorbent phase (а – V_v , cm^3/min : 1 – 4; 2 – 6; 3 – 8; 4 – 10; б – d_k , mm: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10).

Як видно з рис. 2, на низхідних ділянках отриманих кривих спостерігається зменшення коефіцієнта масообміну з подальшою стабілізацією на протязі тривалого часу. Однак, при проведенні вилучення КС у сорбційних колонках з різними d_3 та d_k числові значення коефіцієнту масообміну змінюється майже однаково. На відміну від цього, при $V_{об}$ від 4 $\text{см}^3/\text{хв}$ до 8 $\text{см}^3/\text{хв}$ (криві 1-3 на рис. 2а) коефіцієнт β змінюється повільно протягом усього досліджуваного часового інтервалу. Необхідно зазначити, що при виборі оптимальних умов сорбційного вилучення речовин у динамічному режимі, обирають ті параметри, при яких найменш суттєво змінюється коефіцієнт масообміну протягом усього часу експерименту [8, 12]. Отже, для подальшого дослідження системи обрано $V_{об} = 8 \text{ см}^3/\text{хв}$.

На підставі отриманих експериментальних даних побудовано ізотеру сорбції досліджуваного КС аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі (рис. 3).

За класифікацією Джайлса [13] отриману ізотеру можна віднести до Н-типу, що свідчить про високу спорідненість сорбату до поверхні сорбенту. Наявність на ізотері плато з подальшим збільшенням величини адсорбції (A), підтверджує вище наведені міркування щодо специфіки формування адсорбційних шарів при вилученні КС аніоном АВ-17-8 у динамічному режимі та повністю корелює з описаними вище процесами на відповідних ділянках вихідної кривої.

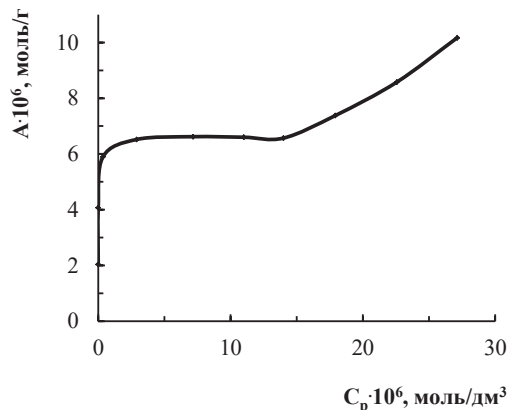


Рис. 3. Ізотерма сорбції досліджуваного КС аніонітом АВ-17-8 в динамічному режимі.

Fig. 3. The sorption isotherm of the studied complex by anion resin AV-17-8 in dynamic mode.

Таким чином, в результаті даної роботи досліджено особливості сорбційного вилучення Мангану(VII) у вигляді його комплексу з продуктом окиснення кармоазіну аніонітом АВ-17-8 у динамічному режимі. Показано, що при виборі оптимальних умов концентрування комплексу, можливий досить широкий діапазон геометричних параметрів сорбційної колонки та фракції іоніту. Визначено, що оптимальна об'ємна швидкість пропускання сорбату через сорбційну колонку повинна бути 8 см³/хв., діаметр сорбційної колонки – 10,0 мм, наважка сорбенту – 0,5 г, діаметр зерен іоніту – 0,43÷0,50 мм. Результати проведених експериментів можна застосувати для розробки візуально-кольорометричної тест-методики визначення Мангану(VII) за допомогою індикаторних трубок, а також кількісного – з використанням методу спектроскопії дифузного відбиття.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Запольский А.К. Очистка воды коагулированием: монограф. – Каменец-Подольский: ЧП «Медоборы-2006», 2011. – 296 с.
2. Романенко В.Д. Основы гидроэкологии: учебн. для студентов высших учебных заведений. – К.: Генеза, 2004. – 664 с.
3. Аристархова Е.О. Проблема підвищеного вмісту мангану у водоймах // Вісник аграрної науки. – 2016. – № 1. – С. 52-55.
4. Лаврухина А. К., Лукина Л. В. Аналитическая химия марганца. – М.: Химия, 1974. – 220 с.
5. Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С. Комплексообразование в редокс-системе марагнец(VII)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтол-1 // Методы и объекты химического анализа – 2010. – Т. 5, № 3. – С. 172–178.
6. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water // J. Water Chem. Technol. – 2015. – Vol. 37. – P. 172-178.
7. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 – редокс-реагент для фотометричного визначення ряду іонів металів у вищих ступенях окиснення // Автореф. дис... канд. хім. наук. – ФХІ ім. О.В. Богатського НАНУ. – Одеса, 2010. – 16 с.
8. Корольков Н.М., Михайлов Ю.А. Массообменные процессы химической технологии. Жидкостная сорбция. – Рига: Наука, 1976. – 246 с.

9. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии / В. Б. Коган – Л.: Химия, 1977. – 592 с.
10. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
11. Веницианов Е.В., Ковалев И.Б., Цизин Г.И. Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии // В сб.: Теор. и пр. сорбц. процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. – Воронеж.: Воронежск. гос. университет. – № 23. – 1998. – С. 24.
12. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016. – 480 с.
13. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chem. Soc. – 1960. – N 0 – P. 3973–3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>

Стаття надійшла до редакції 18.07.2020

Е. М. Гузенко, Д. В. Снігур, А. Н. Чеботарев, Е. М. Жуковецкая, А. В. Демчук

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net, guzenko@onu.edu.ua

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАРГАНЦА В ФОРМЕ КОМПЛЕКСА С КАРМОАЗИНОМ НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

С использованием динамических и кинетических кривых, учитывающих изменение коэффициента скорости процесса сорбции от времени его продолжительности, проведена оценка механизма формирования адсорбционных слоев в сорбционной колонке при извлечении марганца(VII) в виде комплекса с продуктом окисления 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтола-1 поверхностью анионообменника АВ-17-8 в динамическом режиме. На основании рассчитанных массообменных коэффициентов процесса сорбции и соответствующей изотермы установлены оптимальные условия извлечения комплекса, а именно: объемная скорость пропускания сорбата через сорбционную колонку составляет не менее - 8 см³/мин; диаметр колонки - 10,0 мм; минимальная навеска сорбента - 0,5 г; диаметр зерен ионита - 0,43÷0,50 мм. Полученные данные в дальнейшем могут быть использованы для разработки тест-системы в варианте индикаторной трубки, а также и количественного сорбционно-спектроскопического определения марганца в водах различных категорий с помощью соответствующих цветометрических шкал.

Ключевые слова: марганец, кармоазин, сорбция, кинетика, динамический режим.

E. M. Guzenko, D. V. Snigur, A. N. Chebotarev, E. M. Zhukovetska, A. V. Demchuk

Odessa I. I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2,
Odessa, 65082, Ukraine; email: alexch@ukr.net, guzenkodom@yandex.ua

SORPTION OF MANGANESE AS A COMPLEX WITH CARMOISINE ON ANIONITE AV-17-8 IN DYNAMIC MODE

In current paper, the kinetic features of manganese adsorption from dilute aqueous solutions in a dynamic mode were studied. Using dynamic and kinetic curves that take into account the change in the rate coefficient of the sorption process versus its duration, the mechanism of the formation of adsorption layers in the sorption column during the sorption of manganese(II)

in the form of its complex with 4-sulfo-2-(4'-sulfonaphthalene-1'-azo)naphthol-1 oxidation products which formed after corresponding redox-reaction by surface of the organopolymer anion exchanger AV-17-8 in dynamic mode. Azo dye carmoazine, which is a selective reagent for manganese(VII), was used for its preliminary binding to a strong complex prior to sorption removal. The main process that determines the adsorption interaction in the studied system is the electrostatic attraction of the anionic complex to the positively charged surface of the anionite and the formation of a strong monolayer. The additional fixation of complex is due to the hydrophobic interactions between its molecules and the phenyl radicals of the AV-17-8 matrix. Based on the calculated mass transfer coefficients of the sorption process and the corresponding sorption isotherm, the optimal conditions for the removal of the complex are established, namely: the volumetric rate of transmission of the sorbate through the sorption column is at least - 8 cm³/min; column diameter - 10.0 mm; the minimum weight of the sorbent is 0.5 g; the diameter of the ionite grains is 0.43 ÷ 0.50 mm. Based on the complex of the experimental results obtained and their interpretation, taking into account the known provisions, a mechanism of sorption in the dynamic mode and the formation of adsorption layers in the studied system was proposed. The data obtained can then be used to develop a test system in the form of an indicator tubes and as well as for quantitative sorption-spectroscopic determination of Manganese in various categories of waters via corresponding colorimetric scales.

Keywords: manganese, sorption, oranopolymeric anion-exchangers, AV-17-8, carmoisine, dynamic mode.

REFERENCES

1. Zapol'skij A.K. *Ochistka vody koagulirovaniem* [Water purification by coagulation]. Kamenec-Podol'skij, ChP «Medobory-2006», 2011, 296 p. (in Russian)
2. Romanenko V.D. *Osnovy gidrojekologii* [The bases of hydroecology]. Kyiv, Geneza, 2004, 664 p. (in Russian)
3. Aristarhova E.O. *Problema pidvishhenogo vmistu manganu u vodojmah*. Visnik agrarnoi nauki, 2016, no 1, pp. 52-55. (in Ukrainian)
4. Lavruhina A.K., Lukina L.V. *Analiticheskaja himija marganca* [Analytical chemistry of manganese]. Moscow, Khimia, 1974, 220 p. (in Russian)
5. Chebotarev A.N., Efimova I.S. *Kompleksoobrazovanie v redoks-sisteme maragnec(VII)-4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo) naftol-1*. Methods and objects of chem. analysis, 2010, no 3, pp. 172-178. (in Russian)
6. Chebotarev A.N., Raboshvil E.V., Snigur D.V., Polishchuk A.A. *Karmoazin as a single redox reagent for spectrophotometric determination of Mn, Cr, Se, and V in different categories of water*. J. Water Chem. Technol., 2015, vol. 37, pp. 172-178. <https://doi.org/10.3103/S1063455X15040049>
7. Yefimova I.S. *4-sul'fo-2(4'-sul'fonaftalin-1'-azo)naftol-1 – redoks-reahent dlya fotometrychnoho vyznachennya ryadu ioniv metaliv u vyshchych stupenyakh oksynennya*. Dis. kand. him. nauk [4-sulfo-2 (4'-sulfonaphthalene-1'-azo) naphthol-1-redox reagent for the photometric determination of a number of metal ions in higher oxidation stages. Dis. kand. him. nauk] FCI im. O.V. Bohats'koho NANU, Odessa, 2010, 16 p. (in Ukrainian)
8. Korol'kov N.M., Mihajlov Ju.A. *Massoobmennye processy himicheskoy tehnologii. Zhidkostnaja sorbcija* [Mass transfer processes of chemical technology. Liquid sorption.]. Riga, Nauka, 1976, 246 p. (in Russian)
9. Kogan V. B. *Teoreticheskie osnovy tipovyh processov himicheskoy tehnologii* [Theoretical foundations of typical processes of chemical technology]. Leningrad, Khimia, 1977, 592 p. (in Russian)
10. Koganovskij A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. *Adsorbicija organicheskikh veshhestv iz vody* [Adsorption of organic matter from water]. Leningrad, Khimia, 1990, 256 p. (in Russian)
11. Venicianov E.V., Kovalev I.B., Cizin G.I. *Optimizacija dinamicheskogo sorbcionnogo koncentrirovaniya v analiticheskoy himii*. Teor. i pr. sorbc. processov. Mezhvuzovskij sb. nauch. trudov. Voronezh., Voronezhsk. gos. universitet., 1998, no 23, pp. 24. (in Russian)
12. Cizin G.I., Statkus M.A. *Sorbcionnoe koncentrirovaniye mikrokomponentov v dinamicheskikh usloviyah* [Sorption preconcentration of microcomponents in dynamic conditions]. Moscow, LENAND, 2016, 480 p. (in Russian)
13. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N., Smith D. *A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc., 1960, no 10, pp. 3973-3993. <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>