Применение Na-морденита и гидроксилапатита в сорбционно-сцинтиляционном определении Sr-90

А.Ю. Андрющенко, К.Н. Беликов, Н.И. Шевцов

ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» НАНУ, г. Харьков, пр.Ленина, 60, E-mail: anna@isc.kharkov.com

Поступила: Май 6, 2011 г. / Принята к публикации: Июнь 6, 2011 г.

При помощи модельных растворов с содержанием стабильного изотопа стронция 10 мкг/мл изучены сорбционные свойства Na-морденита и гидроксилапатита. Исследована селективность сорбентов в присутствии избытка Na, K, Cs, Ba, Mg, Sr, Co, Y, установлены оптимальные параметры сорбции, позволяющие количественно извлекать стронций из растворов. В оптимальных условиях изучена сорбция радионуклида стронция-90 из растворов с активностью от 2 до 200±10% Бк в 100 мл.

A.YU. ANDRYUSHCHENKO, K.N.BELIKOV, N.I. SHEVTSOV APPLICATION of Na-MORDENITE and HYDROXYLAPATITE in SORBTION-SCINTILLATING DETERMINATION of Sr-90. - The sorption properties of Na-mordenite and hydroxylapatite have been studied on model solutions with concentration of stable strontium 10μg/ml. The sorbents selectivity was investigated in presents Na, K, Cs, Ba, Mg, Sr, Co, Y. The optimum sorption parameter that allows quantitatively taking strontium from solutions was obtained. In optimum conditions the sorption of radioactive strontium from solutions with activity Sr-90 from 2 to 200±10 % of Bk in 100 ml was studied.

Ключові слова: определение, стронций-90, сорбция, Na-морденит, гидроксилапатит.

Keywords: determination, sorption, stronrium-90, Na-mordenite, hydroxylapatite.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оценка загрязнения окружающей среды α- и β-излучающими радионуклидами по-прежнему остается актуальной задачей радиационного мониторинга [1-3]. Повышенный интерес к проблемам радиоэкологии привел к созданию целого арсенала радиохимических методик определения ^{90}Sr в объектах окружающей среды [4-10]. Практически все они предусматривают выделение стронция и измерение β-активности непосредственно ^{90}Sr или (после накопления и дополнительной очистки) продукта его распада ^{90}Y. При этом предъявляются жесткие требования к радиохимической чистоте счетного образца, что и определяет длительную, многостадийную и трудоемкую процедуру анализа.

Для определения уровня загрязнения природных, поверхностных и питьевых вод применяются радиохимические и инструментальные методы [11-13]. При использовании радиохимических методов загрязнитель (радионуклид или группу радионуклидов) соосаждают с носителем или концентрируют на ионообменных или экстракционно-хроматографических материалах, а затем вымывают из материала и концентрируют в малом объеме. Затем концентрат анализируют, используя радиометрический датчик [14-19].

Однако даже автоматизированные процедуры пробоподготовки являются весьма длительными и дорогостоящими, и также не способствует анализу в режиме реального времени. Как альтернатива традиционным методам предложены методы, позволяющие объединять в одной системе отделение и детектирование [20-23].

На сегодняшний день существует необходимость в создании двухцелевого сорбционно-сцинтилляционного материала с заданными свойствами, который являлся бы высокоселективным по отношению к отдельным ионам, и позволял бы свободно пропускать через него анализируемую жидкость. Такой материал можно было бы использовать как радиохимический сенсор, чтобы обеспечить он-лайн регистрацию сорбированного аналита.

Одним из условий работоспособности такого материала является введение в его состав оптимального количества сорбента с высокой степенью селективности и достаточной емкостью для количественного извлечения стронция из природных вод.

В результате исследования различных классов комплексообразующих сорбентов было замечено, что большинство из них имеет невысокую сорбционную емкость и при непосредственном контакте с анализируемой жидкостью набухает, что уменьшает механическую прочность изготовленного на их основе материала [24-26]. После предварительных экспериментов в качестве сорбентов для дальнейших исследований были выбраны природная морденит-

содержащая порода [27-31] и синтетический гидроксилапатит [32], которые обладают термической и радиационной стабильностью и не влияют на люминесцентные свойства находящегося с ними в контакте сцинтилляционного материала.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Сорбирующий материал – морденит-содержащая порода из месторождения Липча (Закарпатье, содержание морденита 72 % масс. [33]) – предварительно измельчали при помощи мельницы-ступки RM 200 фирмы Retsch (Германия), затем прогревали в сушильном шкафу при 100-120°С в течение 1 часа, отмывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы для удаления газов и катионов, локализованных в системе двумерных каналов морденита. Затем цеолит переводили в Na-форму путем многократной обработки его раствором хлорида натрия. Для дальнейших экспериментов применяли фракцию с размерами частиц 125-250 мкм.

Гидроксилапатит (СГА) получали [34] методом неорганического синтеза по реакции

$$10Ca(NO_3)_2 + 6KH_2PO_4 + 14NaOH = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6KNO_3 + 14NaNO_3 + 12H_2O$$

Полученное соединение идентифицировали методом рентгеноструктурного анализа порошка на дифрактометре Siemens D500 в монохроматизированном медном излучении. Для дальнейших экспериментов применяли фракцию с размерами частиц 90-125 мкм.

В первой серии опытов изучение свойств сорбентов (Na-морденита и СГА) проводили методом статической сорбции из растворов с содержанием Sr(II) 0.1-100 мкг/мл. Навески сорбентов в течение 0.5-60 мин в автоматическом режиме встряхивали со 100 мл исследуемого раствора; значения pH варьировали в диапазоне 3-12, навески сорбентов - в диапазоне 0.1-2.0 г. Остаточную концентрацию стронция в растворе определяли методом ICP-AES при помощи спектрометра Trace Scan Advantage (фирмы "Thermo Jarrell Ash").

Во второй серии опытов при установленных оптимальных значениях pH раствора (9.5) и навески сорбентов (1 г) была изучена селективность извлечения стабильного изотопа стронция, для чего в раствор вводили по 10 мг/л следующих сопутствующих ионов: Na, K, Cs, Ba, Mg, Sr, Co, Y. Перед введением сорбентов раствор пропускали через бумажный фильтр для удаления выпавших осадков гидроксидов поливалентных металлов. После окончания процесса статической сорбции сорбент отделяли от раствора фильтрованием, промывали дистиллированной водой, растворяли в 1М HNO_3 и определяли в нем содержание стронция и сопутствующих элементов методом AAS-ETA (спектрометр «Сатурн»).

Сорбцию радиоактивного изотопа стронция-90 изучали в оптимальных условиях из модельных растворов (объемом 100 мл каждый) с активностью Sr-90 от 2 до 200±10 % Бк в 100 мл. Эти растворы готовили на основе образцовых радиоактивных растворов Sr-90, разбавленных дважды перегнанной водой; каждый модельный раствор содержал также 10 мг/л стабильного изотопа стронция. Активность порошков сорбентов измеряли на радиометре избирательном бэта-гамма РК-БГ (НПА «Укррадиометр», г. Харьков, Украина) и на стандартном спектрометрическом тракте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В соответствии с целью работы при разработке сорбционно-сцинтилляционного материала необходимо было подобрать селективный комплексообразующий сорбент.

В литературе описано несколько групп сорбентов [35]: синтетические, модифицированные и природные. Нами были исследованы свойства наиболее распространённых сорбентов каждой из этих групп:

- синтетических - сульфокатионита КУ-2, силикагеля и гидроксилапатита;
- модифицированных- карбоксиметилцеллюлозы, модифицированной солями алкилфосфорных кислот;
- природных - алюмосиликатов типа молекулярных сит.

Модифицированные сорбенты, а также сульфокатиониты и силикагель не удовлетворяют необходимым требованиям. Они обладают малой ёмкостью, т.е. для поглощения даже малых количеств радионуклидов необходимы большие количества сорбента, что затрудняет введение их в сцинтиллятор. Указанные сорбенты лиофильны, т.е. при непосредственном контакте с анализируемым раствором они набухают, не обеспечивая прочности изготовленного материала.

После предварительных исследований было замечено, что высококремнезёмный цеолит Na-морденит и синтетический неорганический анионит гидроксилапатит (СГА) обладают рядом преимуществ:

- Морденит является природным материалом и не требует дополнительного модифицирования, СГА получают доступным методом неорганического синтеза, т.е. не создаётся технологических трудностей при подготовке материалов к сорбции.
- При непосредственном контакте с водной средой сорбенты не набухают, что обеспечивает высокую прочность прессовок.
- Рассматриваемые сорбенты не окрашены и не обладают собственной люминесценцией,

© А.Ю. Андрющенко, К.Н. Беликов, Н.И. Шевцов

т.е. не изменяют характеристик сцинтиллирующего материала.

- Сорбенты термо- и радиационно стабильны, что позволяет расширить условия эксперимента и совершенствовать технологию зготовления заданного материала.

Таким образом, данные сорбенты являются удовлетворяющими условиям эксперимента и перспективными для дальнейших исследований, в результате которых установлены оптимальные параметры сорбции стронция Na-морденитом и гидроксилапатитом. На рис.1 представлена зависимость степени сорбции стронция от pH анализируемого раствора. Восходящая ветвь кривой обусловлена тем, что при низких pH активные центры сорбента блокируются ионами H^+, а нисходящая – образованием гидроксокомплексов стронция и снижением равновесной концентрации ионов Sr^{2+} в растворе. Как видно из рис.1, как для Na-морденита, так и для СГА наиболее оптимальным интервалом pH для сорбции является интервал от 7 до 11.

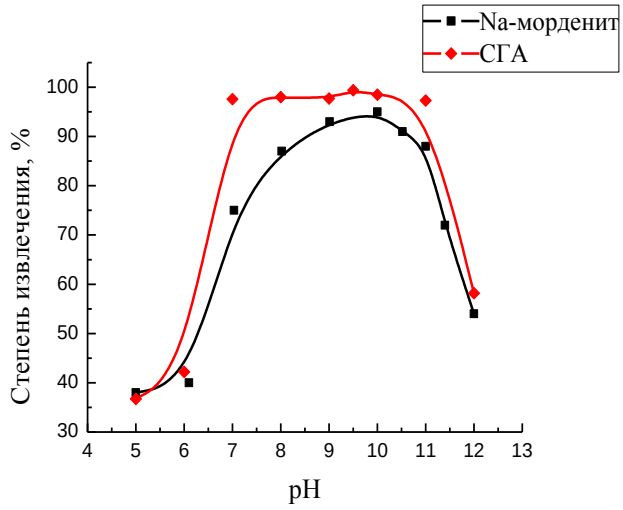

Рис. 1. Зависимость степени извлечения Sr от pH среды. $V_{p\text{-}ра}$=100мл; pH =9,5; C_{Sr}^{2+}=10мкг/мл; m(Na-морденита)=0,5г и m(СГА)=0,1г в 100 мл раствора.

Однако следует отметить, что степень извлечения стронция Na-морденитом несколько ниже и составляет 95% при pH 10, а степень извлечения стронция СГА составляет 99,4% при pH 9,5.

Дальнейшие эксперименты рекомендуется проводить при pH 9,5, т.к. при этом значении pH из природной воды выпадают хорошо фильтрующиеся осадки гидроксидов магния, кальция и некоторых поливалентных металлов, которые легко могут быть удалены из исследуемой пробы без потерь определяемого элемента.

По результатам изучения зависимости степени извлечения стронция от массы сорбента(рис.2) нами рассчитана обменная ёмкость сорбентов по Sr^{2+} и установлено минимальное количество сорбента, необходимое для количественной сорбции стронция из воды. Использованы модельные растворы объемом 100 мл каждый, с pH 9,5; навески сорбентов варьировали в диапазоне 0,01-2,0 г. Эффективная ёмкость Na-морденита по Sr^{2+} составила 0,94 ммоль/г, СГА - 1,09 ммоль/г.

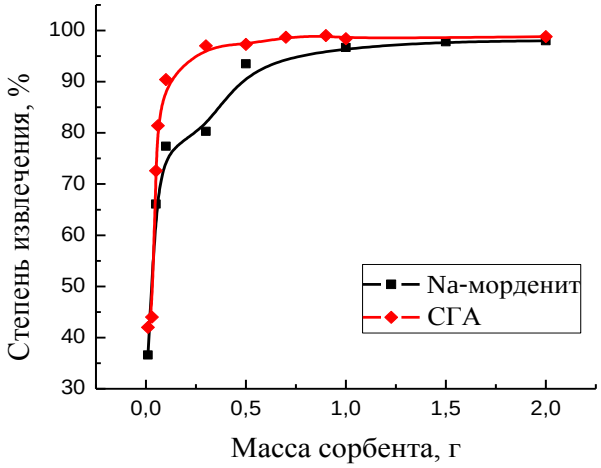

Рис. 2. Зависимость степени извлечения Sr от массы сорбента.$V_{p\text{-}ра}$=100 мл; pH = 9,5; C_{Sr}^{2+}=10 мкг/мл.

Как видно из рис.2, степень извлечения составляет 93,5 % при добавлении навески Na-морденита 0,5 г и 99,4 % при добавлении навески СГА 0,1 г. Таким образом, для количественного извлечения стронция из 100 мл раствора необходимо не менее 0,5 г Na-морденита и не менее 0,1 г СГА.

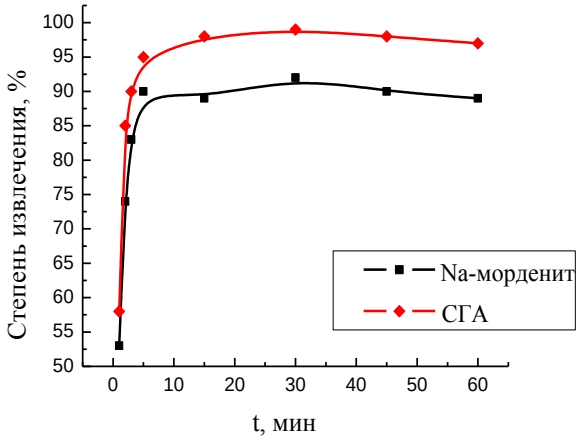

Рис. 3. Зависимость степени извлечения Sr от продолжительности сорбции. $V_{p\text{-}ра}$= 100мл; pH = 9,5; C_{Sr}^{2+}=10мкг/мл; m(Na-морденита)=0,5г и m(СГА)=0,1г в 100 мл раствора.

Одной из важных характеристик анализа является его экспрессность. Продолжительность сорбции является важным параметром, как при

статическом, так и при динамическом режимах проведения сорбции. При статическом режиме необходимо достаточное время для полного концентрирования стронция из объема раствора. При динамическом режиме проведения сорбции необходимо знать продолжительность контакта сорбента с анализируемым раствором, что позволит управлять скоростью протекания анализируемой жидкости через образец.

Для определения оптимальной продолжительности контакта материала с анализируемым раствором была изучена кинетическая зависимость степени сорбции стронция от продолжительности сорбции (рис.3). Модельные растворы объемом 100 мл каждый с pH 9,5 содержали навеску Na-морденита 0,5г или навеску СГА 0,1 г.

Как видно из рис.3, полнота сорбции стронция Na-морденитом и СГА достигает 90 и 95% соответственно в течение 5 минут контакта сорбентов с анализируемым раствором.

Селективные сорбционные свойства цеолитов по отношению к различным ионам обусловлены особенностями их кристаллической структуры, а также ионным обменом.

Процесс ионного обмена на цеолите можно представить следующим уравнением:

$$Z_A B_{(Z)}^{Z_{B^+}} + Z_B A_{(S)}^{Z_{A^+}} \leftrightarrow Z_A B_{(S)}^{Z_{B^+}} + Z_B A_{(Z)}^{Z_{A^+}} \quad (1.1)$$

где Z_A, Z_B -- заряды обмениваемых катионов A и B, а индексами Z и S обозначены соответственно цеолит и раствор.

Селективность гидроксилапатита по отношению к стронцию обусловлена изоморфным замещением ионов Ca^{2+} в кристаллической решетке гидроксилапатита на ионы Sr^{2+}.

В табл.1 приведены результаты изучения селективности извлечения стронция предлагаемыми сорбентами. Приведенные в таблице величины получены путем измерения содержаний указанных элементов в Na-мордените и гидроксилапатите после сорбции и являются усредненными из результатов 7-10 опытов. Введенные концентрации Na, K, Cs, Ba, Mg, Sr, Co, Y близки к содержаниям данных элементов в природных водах. Из таблицы можно видеть, что сопутствующие ионы в условиях анализа практически не сорбируются

Таблица 1. Результаты исследования селективности извлечения стронция Na-морденитом и гидроксилапатитом ($V_{р\text{-}ра}$=100мл; pH =9,5; C_{Me}=10мкг/мл; m(Na-морденита) = 0,5 г и m(СГА) = 0,1 г в 100 мл раствора).

Элемент	Содержание в сорбенте до сорбции, мг/г		Содержание в сорбенте после сорбции, мг/г		Концентрация, найденная в исследуемом растворе после сорбции, мг/л	
	Na-мор-денит	СГА	Na-мор-денит	СГА	Na-мор-денит	СГА
Ba	0,01	<0,005	2,85	<0,005	6,6	9,95
Mg	0,01	0,03	0,05	0,03	9,95	10,1
Sr	0,35	0,10	7,85	9,90	2,5	0,94
Cs	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10,0	10,1
K	10,45	1,65	10,1	1,82	10,2	10,1
Na	50,0	11,25	51,0	11,5	10,2	10,0
Co	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	10,1	9,98
Y	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	9,95	10,0

Важно отметить практическое отсутствие в сорбате сопутствующих ионов щелочных и щелочноземельных металлов, которые имеют естественные и искусственные радиоактивные изотопы и могли бы наиболее сильно искажать результаты анализа: радионуклиды этих элементов с не очень малыми периодами полураспада (K-40, Cs-137, и др.) могли бы увеличивать аналитический сигнал, а стабильные изотопы тех же элементов – снижать эффективную емкость сорбента. Практически не сорбируется также иттрий, радиоактивный изотоп которого присутствует в воде в условиях радиоактивного равновесия ^{90}Sr-^{90}Y.

Как известно, поведение бария хорошо моделирует поведение его химического аналога радия. Отсутствие бария в сорбате после сорбции гидроксилапатитом позволяет считать, что радий-226, часто присутствующий в природных водах, не влияет на определение строниця-90. А присутствие небольших количеств бария после сорбции Na-морденитом снижает степень сорбции стронция.

Показано, что извлечению стронция из природной воды не мешают присутствующие в ней органические вещества (гуминовые, фульвокислоты), что обусловлено малой прочностью комплексов стронция с большинством органических лигандов.

© А.Ю. Андрющенко, К.Н. Беликов, Н.И. Шевцов

Для определения поглощения ^{90}Sr гидроксилапатитом была измерена активность порошка после сорбции радионуклида.

β-Радиометр избирательный бэта-гамма (РКБГ) с низкофоновой защитой калибровали с использованием источника Na-22. Измерения активности порошка СГА после сорбции проводили в диапазоне энергий регистрируемых β-излучений - 0,15-2,5 МэВ.

В ходе исследований замечено, что гидроксилапатит селективно поглощает до 98% ^{90}Sr. Отсутствие поглощения радионуклидов ^{40}K и ^{137}Cs существенно повышает чувствительность определения ^{90}Sr в питьевой воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложено использовать в качестве сорбентов для определения низких содержаний стронция в воде природный цеолит Na-морденит и неорганический анионит гидроксилапатит. Показано, что гидроксилапатит обладает более высокой селективностью к ионам Sr^{2+}, чем Na-морденит: определению стронция не мешают такие сопутствующие ионы как Na, K, Cs, Ba, Mg, Co, Y.

Установлены оптимальные значения pH среды и времени сорбции для проведения анализа. Найдено минимальное количество сорбентов, обеспечивающее механическую прочность сорбционно-сцинтилляционного материала и полноту сорбции. Показано, что при оптимальных условиях проведения анализа степень извлечения стронция Na-морденитом составляет не более 95%, а гидроксилапатитом – 99%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Annals of the ICRP. ICRP Publication 108 - Environmental Protection: the Concept and Use of Reference Animals and Plants // August-December 2008. – V. 38, № 4-6. - Pages 179-229.
2. Пивоваров Ю.П., Михалев В.П. Радиационная экология. – М.: Изд. центр «Академия», 2004. – 240с.
3. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Зуев Д.М., Иванова Т.М., Трухина Т.П. Стронций-90 в почвах: радиохимические и инструментальные методы определения // Аппаратура и новости радиационных измерений. – 2003. - №1. – С. 20-28.
4. Бахур А.Е., Малышев В.И., Мануилов Л.И. и др. Радиоактивность природных вод: от теории к практике // Аппаратура и новости радиационных измерений. – 1996/97. - №4. – С.54-59.
5. Grahek Z., Rozmaric Macefat M. Determination of radoiactive strontium in seawater // Anal. Chim. Acta. – 2005. – Vol. 534. – P.271-279.
6. Horwitz E.P., Dietz M.L., Fisher D.E. Separation and preconcentration of strontium from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether // Anal. Chem. – 1991. – V. 63. – P.522-525.
7. Kimura T, Hamada T. A simple and rapid method of collecting radionuclides from rain water // Anal. Chim. Acta. – 1980. – V. 120. – P. 419-422.
8. Chernyaev A., Gaponov I., Kazennov A. Direct methods for radionuclides measurement in water environment // J. Environm. Radioactiv. – 2004. – V. 72. – P.187-194.
9. Egorov V.N., Povinec P.P., Polikarpov G.G., Stokozov N.A., Gulin S.B., Kulebakina L.G., Osvath I. ^{90}Sr and ^{137}Cs in the Black Sea after the Chernobyl NPP accident: inventories, balance and tracer applications // J. Environm. Radioact. - 1999. – V. 43. – P.137-155.
10. Florence T.M. The speciation of trace elements in waters // Talanta. – 1982. – V. 29. – P.345-364.
11. DeVol T.A., Roane J.E., Williamson J.M., Duffey J.M. and Harvey J.T. Development of scintillating extraction media for separation and measurement of charged-particle-emitting radionuclides in aqueous solutions// Radioactivity and Radiochemistry. - 2001. - Vol. 11, № 1. – P. 34-46.
12. Бабенко В.В., Христенко Ю.С. и др. Определение активности радионуклидов Sr-90 и Cs-137 в поверхностных, грунтовых и сточных водах с использованием бета-спектрометрии// Аппаратура и новости радиационных измерений. – 2005. - №5. – С. 44-47.
13. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Под общей ред. А.Н. Марея, А.С. Зыковой. - М.: Мин. Здрав. СССР, 1980. – 130с.
14. Анализ минерального сырья/ Под ред. Ю.Н. Книпович и Ю.В. Морачевского - Л.: Госхимиздат,1956. - 364с.
15. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. - М.: Наука, 1966. - 383с.
16. Дозиметрические и радиометрические методики / Под ред. Н.Г. Гусева, У.Я. Маргулиса, А.Н. Марея, Н.Ю. Тарасенко, Ю.М. Штуккенберга. - М.: Атомиздат, 1966. – 378с.
17. Лапицкая Е.В., Горбенко В.Ф. Радиохимия. - М.: Наука, 1966.-243с.
18. Лаврухина А.К., Малышев В.В., Родин С.С. Радиохимический анализ. - М.: Изд-во АН СССР. - 1963.- 168с.
19. Шамаев В.И. Современные возможности радиохимических методов анализа // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. - М.: Наука. - 1989. - С.174-183.
20. Poletico C., Lemercier R., Leiba B., Llug P. Measurement of strontium-90 by the Cherenkov counting technique//J. of Radioanal. and Nucl. Chemistry. – 1994. – Vol. 178. – P. 131-141.
21. Rao D.D., Mehendarge S.T., Chandramouli S., Hegde A.G., Mishra U.C. Application of

Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples//J. Environm. Radoiact. – 2000. - Vol. 48. – P.49-57.

22. Rao D.D., Baburajan A., Chandramouli S., Iyer R.S., Hegde A.G. Rapid estimation of ^{89}Sr and ^{90}Sr by Cherenkov counting in Liquid Scintillation Analyser // Proc of fifth national symposium on environment. – Calcutta (India). – 1996. – P.203-208.

23. Torres J.M., Tent J., Llaurado M., Rauret G. A rapid method for ^{90}Sr determination in the presence of ^{137}Cs in environmental samples // J. Environm. Radioact. – 2002. – Vol. 59. – P. 113-125.

24. Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е., Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Швец Д.И. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технологческих растворов// Ж. прикл. химии -1995. - Т. 68. - С.624-629.

25. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. - М.:Атомиздат. - 1974. - 360с.

26. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды.- К. Наук. Думка. - 1981. - 198с.

27. Valcke E., Engels B. and Cremers A. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 1: Cs–K exchange in clinoptilolite and mordenite// Zeolites. -1997. - № 18. -205–211.

28. Valcke E., Engels B. and Cremers A. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 2: Sr–Ca exchange in clinoptilolite, mordenite, and zeolite A. // Zeolites. -1997. - № 18. – P.212–217.

29. Valcke E., Vidal M., Cremers A., Ivanov J. and Perepelyatnikov G. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 3: A soil chemical test to predict the potential effectiveness of zeolite amendments // Zeolites. -1997. - № 18. – P. 218–224.

30. Valcke, E., Elsen, A. and Cremers, A. The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: a soil chemical approach. 4: A potted soil experiment to verify laboratory-based predictions // Zeolites. - 1997. - № 18. – P. 225–231.

31. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир. - 1976. - 782с.

32. Lazic S., Vukovic Z. Ion exchange of strontium on synthetic hydroxylapatite// J. Radioanal. Nucl. Chem.-1991. - V. 149. – P. 161-168.

33. Староста В.И., Бобонич Ф.М., Балог И.С. Эффект изменения знака избирательности при ионообменной сорбции кобальта морденитом и клиноптилолитом // Теорет. и эксперим. химия.- 2001.- Т.37, №5. - С. 319-323..

34. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. – М.:Химия, 1965. – 391с.

35. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. – Минск: Наука и техника, 1977. – 248с.

© А.Ю. Андрющенко, К.Н. Беликов, Н.И. Шевцов