

Sorption Preconcentration of Phosphate Ions from Natural Waters on the Calcinated Layer Double Hydroxides of Magnesium and Iron (III)

G.N. Pshinko*, L.N. Puzyrnaya, V.S. Shunkov, L.N. Demutskaya, A.A. Kosorukov

A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, bul'v. Akad. Vernads'koho 42, Kyiv, Ukraine, 03142, *e-mail: pshinko@ukr.net

Received: March 21, 2017; Accepted: May 19, 2017

DOI: 10.17721/moca.2017.85-90

It is proposed to use calcined layered double hydroxides magnesium and iron(III) for sorption concentration of phosphate ions and further photometric determination of these anions in natural waters. The conditions and the mechanism of extraction of phosphate ions in dependence on the pH of the aqueous medium and the concentration of anions have been studied. It is shown that highly selective extraction of phosphate ions (98.0–99.2%) on the proposed sorbent is observed in a wide range of pH of aqueous media. The limiting value of adsorption, calculated from the Langmuir equation, for calcined layered double magnesium hydroxide and iron(III) was 91.7 mg/g. On the basis of the obtained results of IR spectrometry it was established that the extraction of phosphate ions from aqueous solutions on a calcined sorbent is caused by electrostatic interaction, the formation of outer-sphere complexes and ion exchange in the interlayer space. The desorption processes were studied and it was shown that the most effective desorbent is sodium hydroxide.

Keywords: phosphate ion, calcined layered double hydroxide, sorption, desorption, preconcentration

Сорбционное концентрирование фосфат-ионов из природных вод на кальцинированном слоистом двойном гидроксиде магния и железа (III)

Г.Н. Пшинко*, Л.Н. Пузырная, В.С. Шунков, Л.Н. Демуцкая, А.А. Косоруков

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского, 42, Киев, Украина, 03142; *e-mail: pshinko@ukr.net

Поступила: 21 марта 2017 г; Принята: 19 мая 2017 г

DOI: 10.17721/moca.2017.85-90

Предложено использование кальцинированного слоистого двойного гидроксида магния и железа (III) для сорбционного концентрирования фосфат-ионов и дальнейшего их фотометрического определения в природных водах. Изучены условия и механизм извлечения фосфат-ионов в зависимости от их концентрации и pH водной среды. Показано, что высокая степень извлечения фосфат-ионов (98.0–99.2%) наблюдается в широком диапазоне pH водных сред. Предельное значение адсорбции, рассчитанное по уравнению Ленгмюра, составило 91.7 мг/г. На основе результатов ИК-спектроскопии установлено, что извлечение фосфат-ионов из водных растворов обусловлено электростатическим взаимодействием фосфат-ионов с внешней положительно заряженной поверхностью бруситоподобных слоев, образованием внешнесферных комплексов с ОН-группами на его поверхности и ионным обменом в межслоевом пространстве. Исследованы процессы десорбции аналита и показано, что наиболее эффективным десорбентом является гидроксид натрия.

Ключевые слова: фосфат-ион, кальцинированный слоистый двойной гидроксид, сорбция, десорбция, концентрирование

Фосфор(V) является одним из важных макро-нутриентов, необходимых для биологического роста. Однако избыточное его содержание в природных водных средах (>0.1 мг P/дм³ [1]) в результате превышения количества питательных веществ вызывает процессы эвтрофикации водоемов [2]. Это приводит к ухудшению качества воды, что негативно сказывается на

гидроэкосистемах и здоровье человека.

Для определения соединений фосфора в водных объектах окружающей среды применяют спектрофотометрические, экстракционно-фотометрические и электрохимические методы [3]. Наиболее широко используются для прямого определения фосфат-ионов классические фотометрические методы, основанные на

образовании молибдофосфорной и ванадо-молибдофосфорной гетерополиоксидов [4, 5]. Согласно [4] линейность градуировочного графика для определения фосфат-ионов наблюдается в диапазоне (0.01–0.4) мг/дм³, а методика с использованием молибдофосфорной гетерополиоксидов, восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии тартрата калия антимонола, позволяет определять (0.1–1.0) мг/дм³ ортофосфат-ионов [5]. Для хемилюминесцентного метода интервал определения составляет ≈ (6–30) мкг PO₄³⁻/дм³ [6]. Значительное повышение чувствительности определения фосфат-ионов фотометрическими методами в водных средах возможно путем предварительного концентрирования указанных ионов на сорбционных материалах. Поэтому разработка методики концентрирования фосфат-ионов материалами с высокой сорбционной способностью для снижения пределов определения указанных анионов и глубокой очистки вод (разных типов) является актуальной.

Для сорбции фосфат-ионов из водных сред применяют различные материалы: природные и модифицированные глины [7], гетит [8], доломит [9], активированный уголь [10], силикагель [11], оксиды железа-меди [12], алюминия [13], циркония [14], слоистые двойные гидроксиды (СДГ) [15–18] и др.

Среди сорбентов, обладающих повышенным сродством к извлечению анионов из водных сред, все большее применение находят СДГ или гидроталькитоподобные материалы. Они относятся к двумерным супрамолекулярным системам и представляют собой соединения состава: $[(Me^{II})_x(Me^{III})_x(OH)_2]^{x+} \cdot [A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$, где Me^{II} и Me^{III} – катионы с зарядом +2 и +3, соответственно, Aⁿ⁻ – анион (органический или неорганический), n – степень окисления аниона, x – коэффициент, обозначающий мольное соотношение [Me^{II}]/[Me^{II} + Me^{III}] [17]. Октаэдрические слои материала в результате частичного изоморфного замещения Me^{II} на Me^{III} приобретают положительный заряд и способны удерживать между собой различные компенсирующие заряд обменные анионы, замещение которых в межслоевом пространстве происходит без разрушения структуры, что является значительным преимуществом СДГ по сравнению с другими слоистыми сорбентами.

Известно [19, 20], что при кальцинации (термической обработке) СДГ в результате дегидроксилирования и декарбонизации происходит образование однородной смеси двойных оксидов, что приводит к увеличению обменной емкости указанных сорбционных материалов, их удельной площади поверхности и объема пор. При контакте кальцинированной формы СДГ с водным раствором, содержащим различные анионы, происходит ее регенерация до исходной структуры СДГ, обусловленная «эффектом структурной

памяти».

Цель данной работы – исследование сорбционного концентрирования фосфат-ионов из природных вод на кальцинированной форме Mg/Fe–СДГ для последующего определения указанных анионов фотометрическим методом.

Материалы и методики исследований

В исследованиях использовали образцы неорганического сорбента – кальцинированного Mg/Fe–СДГ с соотношением [Me^{II}]/[Me^{III}] в структуре бруситового слоя 3:1 (Mg₃Fe–КСДГ).

Синтез Mg₃Fe–КСДГ осуществляли путем кальцинации образцов карбонатной формы Mg₃Fe–СДГ на воздухе в муфельной печи при 400 °С в течение 2 ч. Карбонатную форму указанного сорбента получали методом соосаждения из растворов смесей солей Mg(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ в присутствии NaOH и Na₂CO₃ при pH 10.0 по методике [20].

Водные растворы фосфат-, сульфат-, гидрокарбонат- и хлорид-ионов готовили растворением в дистиллированной воде точных навесок препаратов KH₂PO₄, Na₂SO₄, NaHCO₃ и NaCl квалификации «х.ч.». Водные растворы NaOH и Na₂CO₃ готовили из соответствующих фиксаналов.

При исследовании процессов сорбционного концентрирования фосфат-ионов использовали модельные водные растворы и природные воды (табл. 1).

Для изучения процессов десорбции фосфат-ионов получен образец Mg₃Fe–КСДГ сорбцией указанных анионов в статических условиях в течение 4 ч при pH суспензии ≈ 6.0. Содержание фосфат-ионов в полученном материале, определенном по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах, составило 58.6 мг PO₄³⁻/г сорбента.

Сорбционно-десорбционные эксперименты проводили в статических условиях при интенсивном встряхивании суспензии на аппарате АБУ–6С. При этом объем водной фазы составлял 50.0 см³ при навеске сорбента 0.050 г (фракция ≤ 0.25 мм) и времени контакта фаз 4 ч. Для адаптации методики к анализу образцов природных вод определены оптимальные условия концентрирования аналита при объеме проб ≥ 0.5 дм³ и навеске сорбента из расчета 0.5 г на дм³. Полное растворение фосфатсодержащего концентрата достигалось при использовании 20.0 см³ 0.1 М H₂SO₄. После стадии сорбции-десорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) или фильтрованием (фильтр «синяя лента») и определяли в ней остаточную концентрацию фосфат-ионов фотометрическим методом [21]. Градуировочный график линейный в интервале (0.02–2.5) мг/дм³ (по молярному коэффициенту

поглощения с использованием кювет разной толщины), что позволяло определять содержание фосфат-ионов в реальных образцах речной воды и питьевой из подземной скважины. Ошибка определения фосфат-ионов при их содержании в воде на уровне ≤ 0.02 мг/дм³ составляла 30 %, а при ≥ 0.2 мг/дм³ – не более $\pm(2-3)\%$.

Значения pH исходного водного раствора (pH_0) регулировали введением 0.1 моль/дм³ HNO₃ и ~ 0.1 моль/дм³ NaOH. Применения буферных растворов избегали для предотвращения введения в исследуемые водные среды дополнительных

анионов, которые могут оказывать конкурирующее воздействие на сорбционное извлечение фосфат-ионов. Значения pH_0 и pH раствора после сорбции ($pH_{равн}$) контролировали иономером И-160 М со стеклянным электродом.

Инфракрасные (ИК) спектры получены с использованием спектрометра Spectrum BX FT-IR (Perkin-Elmer) (4000-400) см⁻¹. Предварительно измельченные образцы сорбентов тщательно смешивали с KBr и с помощью прессования при давлении 1700 кг/см² готовили таблетки.

Таблица 1. Состав (по макрокомпонентам) образцов природных вод.

Показатель	Поверхностная р. Хомора (Хмельницкая обл.)	Подземная (г. Киев)		
		№ 1	№ 2	№ 3
pH	8.3	8.03	7.51	7.94
Сухой остаток, мг/дм ³	590	375	398	376
Жесткость, мг-экв/дм ³	8.0	5.6	5.3	5.2
Щелочность, мг-экв/дм ³	6.4	6.6	6.9	5.9
Cl ⁻ , мг/дм ³	29	2.1	2.8	10.0
PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	0.15	0.01	0.02	0.16
SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	72	<4	<4	19
Na ⁺ , мг/дм ³	24	29	16.3	21.5
K ⁺ , мг/дм ³	8.4	9	10.1	8.7
Ca ²⁺ , мг/дм ³	130	81	90.2	88
Mg ²⁺ , мг/дм ³	18	18	9.7	14

Результаты исследований и их обсуждение

Механизм сорбции. Установлено, что практически полное извлечение фосфат-ионов из водных растворов сорбентом Mg₃Fe–КСДГ (98.0–99.2)% наблюдается в широком интервале pH_0 3.0÷9.0 ($pH_{равн}$ 10.0÷10.9).

Экспериментально была получена изотерма сорбции фосфат-ионов при pH 6.0 на образце Mg₃Fe–КСДГ (рис.1), а также проведена ее обработка согласно уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра.

Коэффициенты корреляции указанных уравнений имеют достаточно высокие значения – $R > 0.9$. Предельное значение адсорбции, рассчитанное по уравнению Ленгмюра для Mg₃Fe–КСДГ, составило 91.7 мг/г. В области концентраций фосфат-ионов (≤ 40 мг/дм³) в водном растворе наблюдается практически полное поглощение указанных анионов на исследуемом сорбенте, что свидетельствует о его высокой сорбционной способности по отношению к фосфат-ионам. С увеличением содержания фосфат-ионов в водном растворе происходит постепенное насыщение сорбатором поверхности материала.

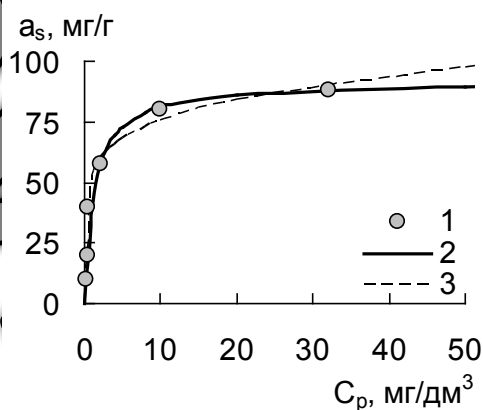


Рис. 1. Изотерма сорбции фосфат-ионов из водных растворов на Mg₃Fe–КСДГ: 1 – экспериментальные данные, 2 – изотерма, полученная на основании уравнения Ленгмюра, 3 – то же для уравнения Фрейндлиха. ($pH_0 = 6.0$, $V/m = 1000$).

Для выяснения механизмов извлечения фосфат-ионов из водных сред исследуемым сорбционным материалом получены ИК-спектры образцов кальцинированной формы сорбента Mg₃Fe–КСДГ до и после сорбции фосфат-ионов, а также

для сравнения его исходной карбонатной формы $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ (рис.2). В ИК-спектрах $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ (1) и $\text{Mg}_3\text{Fe-CDG}$ (2) наблюдаются интенсивные широкие полосы при $3460\text{--}3466\text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям ОН-групп молекул воды, связанных водородными связями с молекулами воды соседних слоев (рис. 2а).

Полосы деформационных колебаний $\delta(\text{ОН})$ расположены при 1650 см^{-1} в обоих образцах. Интенсивные полосы поглощения при 1440 и 1365 см^{-1} в образцах 1 и 2, соответственно, относятся к валентным ассиметричным колебаниям CO_3^{2-} -иона, а полосы поглощения при 667 см^{-1} и 694 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям карбонатной группы. Отсутствие полос поглощения, соответствующих симметричным валентным колебаниям карбонатной группы (область $\sim 1080\text{ см}^{-1}$), а также относительно небольшая ширина полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{CO}_3^{2-})$ указывает на ионную природу CO_3^{2-} -группы, т.е. на отсутствие ковалентных связей карбонат-иона с ионами металлов. Кроме того, наличие полос поглощения карбонат-ионов в образце $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ свидетельствует о некотором их содержании в межслоевом пространстве сорбента, по-видимому, за счет неполного их удаления при

термообработке карбонатной формы сорбента, а также вследствие контакта кальцинированных образцов с атмосферой воздуха в лабораторных условиях. Полоса поглощения средней интенсивности при 582 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям Mg-O (колебания Fe-O должны быть ниже по частоте).

Для образца $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ после сорбции фосфат-ионов (3) ИК-спектр в области колебаний молекул воды аналогичен спектрам образцов 1 и 2 (рис. 2б). Также в этом образце присутствуют колебания не полностью удаленного карбоната иона. Кроме этого, в диапазоне $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ появляется не очень интенсивная широкая полоса поглощения, которая относится к валентным ассиметричным колебаниям ортофосфат-иона, а новая полоса при $\sim 570\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к его деформационным колебаниям. Частичное расщепление этой полосы (1057 и 1107 см^{-1}) свидетельствует о снижении симметрии PO_4^{3-} , что скорее всего, является следствием его протонирования или образования частично ковалентных связей Me-O-P с ионами железа(III) и магния в межслоевом пространстве или на поверхности образца, как показано в работах [16, 17].

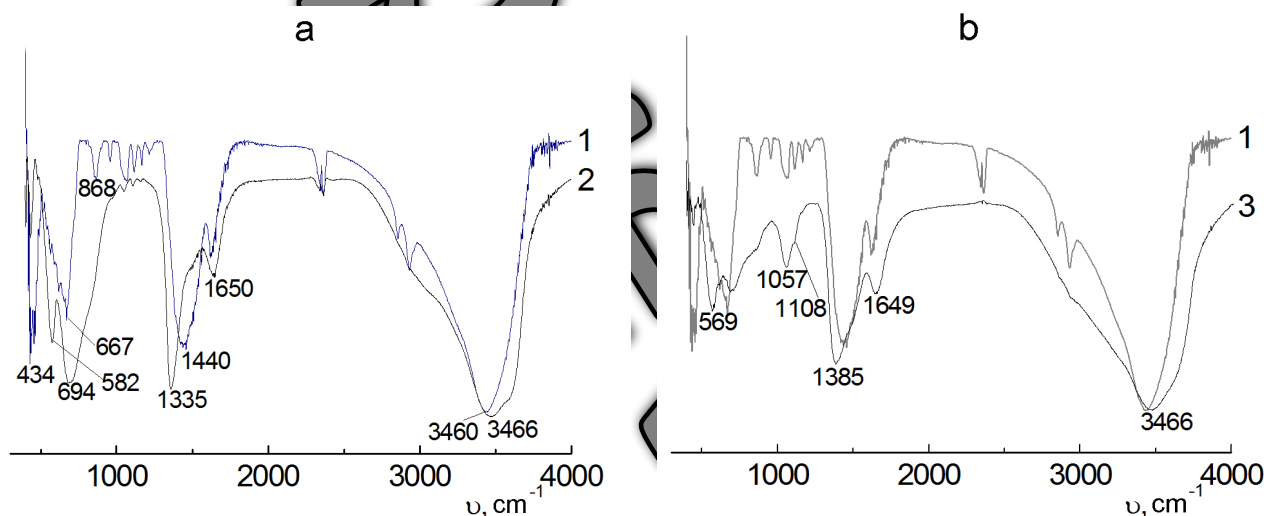


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$; 2 – $\text{Mg}_3\text{Fe-CDG}$; 3 – $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ после сорбции фосфат-ионов.

Таким образом, очевидно, что извлечение фосфат-ионов из водных растворов на $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ обусловлено как их электростатическим взаимодействием с внешней положительно заряженной поверхностью октаэдрических слоев материала, так и образованием ими внешнесферных комплексов с гидроксильными группами на его поверхности и ионного обмена в межслоевом пространстве сорбента за счет процессов регидратации кальцинированного СДГ.

Влияние природы реагентов на десорбцию фосфат-ионов. Результаты изучения влияния

различных концентраций растворов некоторых солей на десорбцию фосфат-ионов в статических условиях из модельного фосфатсодержащего образца $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ показали, что фосфат-ионы слабо десорбируются из поверхности сорбента растворами NaCl и Na_2SO_4 разной концентрации (степень десорбции не превышает $\approx 10\%$). Максимальное количество указанного аниона (степень десорбции составляет 88%) извлекается из $\text{Mg}_3\text{Fe-KCDG}$ 3-кратной десорбцией 0.1 M раствором NaOH объемом 20 см^3 (табл. 2). Установлено, что с увеличением концентрации

элюента NaOH (≥ 0.2 М), как и с применением 0.1 М H_2SO_4 в качестве десорбирующего раствора, наблюдается со временем частичное и даже полное растворение $Mg_3Fe-KCДГ$, что может быть использовано для последующего определения фосфат-ионов.

Как видно, наиболее полная десорбция

фосфат-ионов наблюдается при использовании 0.1 моль/дм³ NaOH. Использование ≥ 0.2 моль/дм³ растворов NaOH, или ≥ 0.1 моль/дм³ H_2SO_4 в качестве десорбирующих реагентов в статических условиях приводит к полному растворению сорбента, и, соответственно, к получению аналита в растворенном состоянии.

Таблица 2. Зависимость степени десорбции (СД) фосфат-ионов от концентрации десорбирующих реагентов и кратности десорбции в статическом режиме ($a_0 = 58.6$ мг $PO_4^{3-}/г$; $V = 20.0$ см³; $m_{\text{сорб.}} = 0.050$ г, общее время контакта фаз – 1 ч).

Десорбирующий реагент	Концентрация, М	Кратность десорбции	СД, %
NaOH	0.01	1	19
		3	35
	0.05	1	42
		3	73
	0.1	1	51
		3	88
Na_2CO_3	0.01	1	11
		3	20
	0.05	1	21
		3	35
	0.1	1	37
		3	64

Концентрирование фосфат-ионов из природных вод. В табл.3 представлены результаты использования образца $Mg_3Fe-KCДГ$ для предварительного концентрирования фосфат-ионов из природных поверхностной воды (р. Хомора, Хмельницкая обл.) и подземных источников г. Киева (№ 1 – ул. Закревского, 85/в; № 2 – ул. Тычины, 18; № 3 – ул. Кучера, 5), с последующим прямым фотометрическим определением указанных анионов. Для синтеза $Mg_3Fe-KCДГ$ применяются достаточно дешевые реагенты – соли магния и железа (III), что позволяет проводить полное растворение серной кислотой использованного сорбента (масса сорбента 0.500 г, объем образца воды 0.5 дм³, полное растворение хроматсодержащего образца

0.1 моль/дм³ H_2SO_4 общим объемом 20 см³). Указанные компоненты не препятствуют фотометрическому определению фосфат-ионов по методике [21].

Также установлено, что такие макрокомпоненты природных вод, как гидрокарбонат-, хлорид- и сульфат-анионы при концентрации ≤ 200 мг/дм³ практически не мешают концентрированию фосфат-анионов из водных сред на исследуемом сорбенте. Высокая воспроизводимость результатов измерений параллельных проб природных вод (табл.3), а также результаты анализа с применением метода добавок подтверждают правильность определения фосфат-ионов с предварительным концентрированием предложенным сорбентом.

Таблица 3. Результаты фотометрического определения фосфат-ионов в природных водах ($n=5$; $P=0.95$).

Вода	Введено	Найдено	Объем пробы для концентрирования	S_r
		мг/дм ³	дм ³	
р. Хомора	-	0.15 ± 0.003	0.05	0.02
Подземная № 1	-	0.01 ± 0.0002	0.5	0.02
	0.02	0.03 ± 0.0006	0.5	0.02
Подземная № 2	-	0.02 ± 0.0023	0.5	0.09
	0.02	0.04 ± 0.0008	0.5	0.02
Подземная № 3	-	0.16 ± 0.0020	0.05	0.01
	0.15	0.31 ± 0.0016	0.05	0.004

Заключение

Учитывая низкую стоимость и широкую доступность исходных составляющих кальцинированного слоистого двойного гидроксида магния и железа (III), а также его высокую эффективность для извлечения фосфат-ионов из природных

водных сред (степень извлечения 98.0–99.2%), исследуемый сорбент является перспективным для сорбционного концентрирования указанного аниона из речных и подземных природных вод с последующим их фотометрическим определением.

Литература

- Guidance document on eutrophication assessment. Common implementation strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Technical Report. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 2009. 137 p.
- Anderson D.M., Glibert P.M., Burkholder J.M. Harmful Algal Blooms and Eutrophication Nutrient Sources, Composition, and Consequences. *Estuaries*. 2002, 25(4b), 704–726.
- Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Концентрирование фосфат- и силикат-ионов на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов гетерополиоксидов с три-*n*-октиламином. *Вестник Московского Университета. Химия*. 2004, 45(4), 250–254.
- ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М.: Стандартинформ. 2015. 22 с.
- Басова Е.М., Иванова В.М. Спектрофотометрическое определение орто-фосфат-ионов в пластовых водах для проведения индикаторных исследований. *Вестник Московского Университета. Химия*. 2012, 53(3), 165–180.
- Zui O.V., Birks J.W. Trace Analysis of Phosphorus in Water by Sorption Preconcentration and Luminol Chemiluminescence. *Anal. Chem.* 2000, 72(7), 1699–1703.
- Huang W., Chen J., He F., Tang J., Li D., Zhu Y., Zhang Y. Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Appl. Clay Sci.* 2015, 104, 252–260.
- Ler A., Stanforth R. Evidence for surface precipitation of phosphate on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 2694–2700.
- Mangwandi C., Albadarin A.B., Glocheux Y., Walker G.M. Removal of ortho-phosphate from aqueous solution by adsorption onto dolomite. *J. Environ. Chem. Eng.* 2014, 2(2), 1123–1130.
- Zhang L., Wan L., Chang N., Liu J., Duan C., Zhou Q., Li X., Wang X. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. *J. Hazard. Mater.* 2011, 190 (1–3), 848–855.
- Ou E., Zhou J., Mao S., Wang J., Xia F., Min L. Highly efficient removal of phosphate by lanthanum-doped mesoporous SiO₂. *Colloids Surf. A*. 2007, 308, 47–53.
- Li G., Gao S., Zhang G., Zhang X. Enhanced adsorption of phosphate from aqueous solution by nanostructured iron(III)–copper(II) binary oxides. *Chem. Eng. J.* 2014, 235, 124–131.
- Tanada S., Kabayama M., Kawasaki N., Sakiyama T., Nakamura T.M., Araki M., Tamura T. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 257, 135–140.
- Chitrakar R., Tezuka S., Sonoda A., Sakane K., Ooi K., Hirotsu T. Selective adsorption of phosphate from seawater and wastewater by amorphous zirconium hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 297, 426–433.
- Cheng X., Huang X., Wang X., Zhao B., Chen A., Sun D. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. *J. Hazard. Mater.* 2009, 169, 958–964.
- Chitrakar R., Tezuka S., Hosokawa J., Makita Y., Sonoda A., Ooi K., Hirotsu T. Uptake properties of phosphate on a novel Zr-modified MgFe–LDH(CO₃). *J. Colloid Interface Sci.* 2010, 349, 314–320.
- Yan L., Yang K., Shan R., Yan T., Wei J., Yu S., Yu H., Du B. Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of phosphate adsorption onto core-shell Fe₃O₄@LDHs composites with easy magnetic separation assistance. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 448, 508–516.
- Das J., Patra B.S., Baliarsingh N., Parida K.M. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions. *Appl. Clay Sci.* 2006, 32, 252–260.
- Châtelet L., Bottero J.Y., Yvon J., Bouchelaghem A. Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. *Colloids Surf. A*. 1996, 111, 167–175.
- Miyata S. Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner.* 1980, 28(1), 50–56.
- Набиванець Б.І., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія поверхневих вод. К.: Наукова думка, 2007. 456 с.