УДК 54-414: 547.992.2

# ПОЛИМЕРНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАГНИТОАКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ, ОРИЕНТИРОВАННЫЕ НА ИОНЫ $CU^{2+}$

**[1]Касымова Э.Дж., [2]Ли С.П.**

*[1]Институт химии и химической технологии Национальной Академии Наук Кыргызской Республики, Бишкек, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru;*
*[2]Кыргызский Национальный университет им. Ж. Баласагына Кыргызской Республики, Бишкек, e-mail: lisergey@mail.ru*

Проведен синтез полимерных гибридных магнитоактивных сорбентов одновременно с процессом синтеза наночастиц оксидов железа, происходила их стабилизация в матрицах гуминовых веществ in situ, т.е. стабилизация наночастиц происходила в процессе их синтеза, давая на выходе продукт, постоянный по своим свойствам. Гуминовые кислоты, представляющие собой в водных растворах полианионы, введенные в систему в качестве стабилизаторов роста наночастиц оксидов железа, электростатически взаимодействуют с положительно заряженными частицами оксида железа, что приводит к стабилизации коллоидной системы. В качестве темплата использовали ион $Cu^{2+}$, в качестве сшивающего агента-формалин. В результате синтеза получены полимерные гибридные магнитоактивные сорбенты, нацеленные на ион определенного металла.

**Ключевые слова: гуминовые кислоты, магнитные наночастицы, магнетит, композит, селективные магнитоактивные сорбенты, полимерные сорбенты, гибридные сорбенты**

# POLYMERIC HYBRID MAGNETOACTIVE SORBENTS ORIENTED ON IONS $CU^{2+}$

**[1]Kasymova E.Dzh., [2]Li S.P.**

*[1]Institute of Chemistry and Chemical Technology of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: kasymova_elvira@mail.ru;*
*[2]Kyrgyz National University n.a. Zh.Balasagyn of the Kyrgyz Republic, Bishkek, e-mail: lisergey@mail.ru*

Synthesis of polymeric hybrid magnetoactive sorbents was carried out simultaneously with the process of synthesis of iron oxide nanoparticles and their stabilization in the matrix of humic substances in situ, i.e. Stabilization of nanoparticles occurred during their synthesis, giving at the output a product that is constant in its properties. Humic acids, which are polyanions introduced into the system as aqueous growth stabilizers of iron oxide nanoparticles in aqueous solutions, electrostatically interact with positively charged iron oxide particles, which leads to stabilization of the colloidal system. As the template, $Cu^{2+}$ ion was used, as formalin as cross-linking agent. As a result of synthesis, polymeric hybrid magnetoactive sorbents aimed at the ion of a certain metal were obtained.

**Keywords: humic acids, magnetic nanoparticles, magnetite, composite, selective magnetoactive sorbents, polymeric sorbents, hybrid sorbents**

Повышенное внимание уделяется магнитным наноструктурированным материалам, что связано с наличием уникальных физических свойств магнитных наночастиц, позволяющих использовать их в качестве магнитных биомаркеров, сорбентов, средств доставки лекарств, для гипертермии и др. Важным инструментом управления магнитными характеристиками в наноструктурах может стать модификация поверхности наночастиц полифункциональными материалами, обладающими высокой сорбционной емкостью. В связи с этим актуальными являются разработка и оптимизация подходов к синтезу сложных по составу биосовместимых полимерных гибридных магнитоактивных сорбентов с воспроизводимыми структурными параметрами и наличием комплекса практически важных свойств.

## Материалы и методы исследования

Для синтеза полимерных гибридных магнитоактивных сорбентов предварительно были получены 10%-е растворы солей двух- и трехвалентного железа. С этой целью 39,72 г $FeCl_2$ растворили в 357,48 мл дистиллированной воды, дегазированной путем кипячения, и 107,98 г предварительно осушенного фильтровальной бумагой кристаллогидрата $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 971 мл дистиллированной воды, затем растворы слили и к нему добавили 25%-й раствор $NH_4OH$ [1, 2], что привело к максимальной сорбции ГК наночастицами $Fe_3O_4$ и, следовательно, максимальному выходу композита $Fe_3O_4$-ГК. Для реализации подхода к синтезу настроенных композитов необходимо добавить избыток ГК, чтобы на поверхности ГК находились свободные от связи с наночастицами $Fe_3O_4$ $COOH^-$ и $OH^-$ группы сорбированных молекул ГК, чтобы обеспечить реакционные центры для последующего связывания с целевым ионом металла (темплатом) и получения 3D комплексов.

Далее полученную реакционную смесь с композитом $Fe_3O_4$-ГК осаждали через 12 часов с использованием $Fe_3O_4$, образовавшуюся надосадочную жидкость, в состав которой входят избыток $NH_4OH$, $NH_4CL$, ГК-$NH_4^+$ удаляли декантацией [3; 4]. К полученному композиту прилили раствор $Cu(CH_3COOH)_2$, содержащий 3,04 мг-экв меди (II). Затем 41,5 мл 1%-го раствора ГК-$NH_4^+$, м-ФДА 50,2 мг раствора

(6,0 мл), после выдержки добавили 1 мл формалина. При использовании таких темплатных сорбентов на селективность целевых ионов металлов проводят кислотный гидролиз, для удаления иона металла использовали 5 %-й раствор HCL, чтобы защитить $Fe_3O_4$ от агрессивного воздействия раствора HCL, необходимо образование второго слоя, а именно комплексообразованием при действии м-ФДА и сшиванием формалином. Такой полимерный гибридный магнитоактивный сорбент можно использовать неоднократно, т.к. наложение слоев образует жесткий каркас. После проведения кислотного гидролиза к 1 г темплатного сорбента добавили бинарные смеси (50 мл 0,1н раствора $Cu(CH3COO)_2$ + 50 мл 0,1н раствора $Ni(CH3COO)_2$).

Предварительно определили количество металла в исходном темплатном сорбенте методом сжигания, трилонометрией и фотометрически в кислотных промывках. Результаты анализов представлены в табл. 1 и 2.

## Результаты исследования и их обсуждение

Приведенные данные показали, что полученный темплатный сорбент является селективным, т.к. ориентирован на определенный ион металла. Наблюдается незначительная сорбция иона другого металла, это объясняется тем, что на поверхности сорбента есть функциональные группы, с которыми может связываться незначительное количество неориентированного иона металла. Сорбционная активность темплатного сорбента в значительной степени определяется долей гуминовых кислот в их составе, т.к. гуминовые кислоты, кроме кислородсодержащих функциональных групп, способных реагировать с металлами, обладают значительной пористостью, поэтому от количества и размеров пор также зависит сорбционная активность по отношению к тому или иному иону металла. Исходя из данных, полученный темплатный полимерный гибридный магнитоактивный сорбент является селективным, т.к. ориентирован на определенный ион металла. Наблюдается незначительная сорбция другого металла, это объясняется тем, что на поверхности композита есть функциональные группы, с которыми могут связываться незначительные количества неориентированных металлов. Сорбционная активность настроенных композитов в значительной степени определяется долей гуминовых кислот в их составе, т.к. гуминовые кислоты, кроме кислородсодержащих функциональных групп, способных реагировать с металлами, обладают значительной пористостью, поэтому от количества и размеров пор также зависит сорбционная активность по отношению к тому или иному металлу.

Проведен анализ структуры полимерного гибридного магнитоактивного сорбента методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры полученного материала (рис. 1) имеют интенсивные полосы в области 1530–1570 $см^{-1}$ (связь C=O), 1360–1370 $см^{-1}$ (C=O), 400–600 $см^{-1}$ (Fe-O), 340–3000 $см^{-1}$ (O-H) [2]. Доказательством координационных узлов на поверхности сорбентов служат поглощения в области 600–800 $см^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям карбоксилов в комплексах. Кроме того, ослабляется характеристическая полоса колебаний карбонила карбоксильных групп ($\nu$ = 1640–1740 $см^{-1}$).

Одновременно в спектрах появляются полосы, соответствующие симметричным ($\nu$ = 1390–1400 $см^{-1}$) и антисимметричным ($\nu$ = 1560–1590 $см^{-1}$) колебаниям карбоксилат-иона.

Спектр возможных комплексов ГК с оксидами железа широк и, несомненно, не ограничивается указанными формами компонентов и типом взаимодействия. Функциональные группы ГК занимают все доступные для координации места на поверхности наночастиц, то есть более мелкие наночастицы «обволакиваются» полианионом, поглощаясь «дендритоподобной» структурой ГК [2].

**Таблица 1**

Содержание металла в исходном темплатном сорбенте $Fe_3O_4$:ГК:М:м-ФДА

| Темплат $Fe_3O_4$:ГК:М:*м*-ФДА | М | мг-экв/г $Fe_3O_4$ | моль/г $Fe_3O_4$ | мг-экв/г композита | моль/г композита |
|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_3O_4$:ГК:Cu:*м*-ФДА | Cu (II) | 2,58 | $1,29 \cdot 10^{-3}$ | 1,41 | $0,71 \cdot 10^{-3}$ |

**Таблица 2**

Селективная сорбция настроенного сорбента ГК:М:м-ФДА из бинарных растворов солей

| Настроенный сорбент | Бинарный р-р | Сорбировано металла | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | мг-экв-$г^{-1}$ | | моль-$г^{-1}$-$10^{-3}$ | |
| | | $Cu^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Cu^{2+}$ | $Ni^{2+}$ |
| Cu (II) | $Cu(CH_3COO)_2$ $Ni(CH_3COO)_2$ | 1,36 | 0,06 | 0,68 | 0,03 |

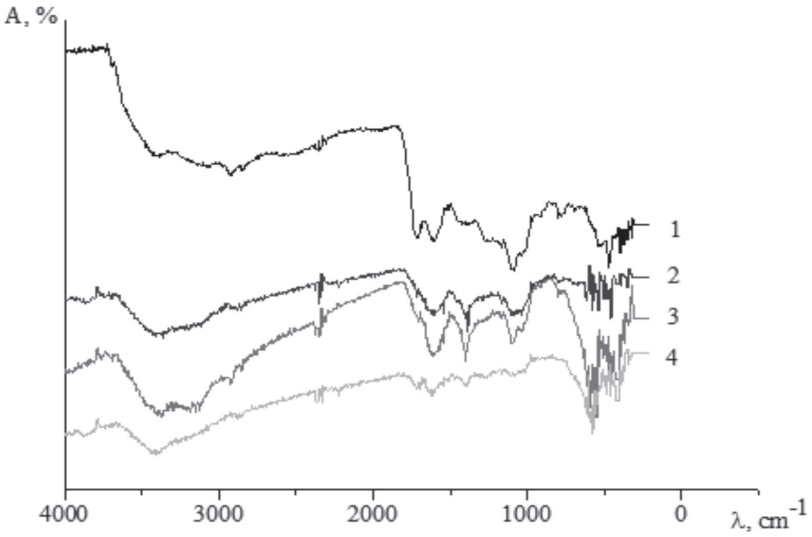


*Рис. 1. ИК-спектры препаратов: 1 – НА, 2 – $Fe_3O_4$–НА80-СА; 3 – $Fe_3O_4$–НА50-СА; 4 – $Fe_3O_4$–НА20-СА*

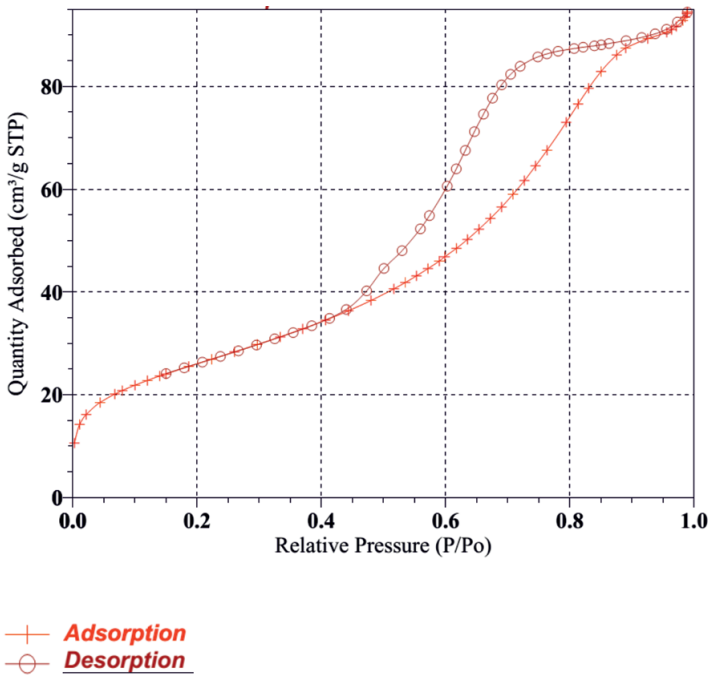


*Рис. 2. Изотерма образца, полученная низкотемпературной сорбцией азота*

Методом низкотемпературной сорбции азота исследован полученный образец. Анализ проводился на приборе ASAP 2020 производства компании «Micromeritics» США. Перед анализом проводилась термообработка образца в течение 2-х часов при 80 °С в вакууме.

Исходя из форм кривой и наличия петли гистерезиса, изотерма относится к IV типу изотерм по классификации IUPAC [5, 6], что говорит о мезопористой структуре исследованного материала. Это подтверждается графиком распределения пор по размерам.

Расчет удельной поверхности проводился по методу BET [5]. Методом t-plot [6] установлено, что доля микропор минимальна. Видно, что увеличение количества ГК приводит к уменьшению удельной поверхности образцов, в то время как общий

объем пор и распределение по размерам свидетельствуют о возрастании объема макропор, т.е. можно предположить, что происходит конгломерация частиц. Средний размер частиц определяли, исходя из допущения, что все частицы являются сферой либо кубом [7–9].

На рис. 5 приведена рентгенограмма магнетита.

На рентгенограмме определяются линии, соответствующие фазовому составу $Fe_3O_4$. По уширению линий согласно уравнению Дебая-Шерера определен размер частиц, который равен 15 нм.

## Выводы

Таким образом, полученный гибридный магнитоактивный сорбент, который представляет собой $Fe_3O_4$, инкапсулированный оболочкой ГК, на поверхности которой путем комплексообразования аминопроизводного м-ФДА и темплата $Cu^{2+}$ последовательной сшивкой создается «импринтированный» сорбционный слой.

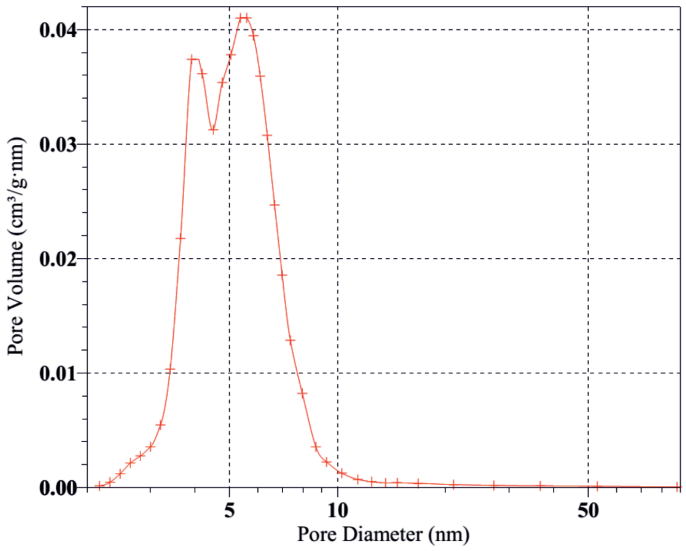


*Рис. 3. Распределение пор по размерам в образце*

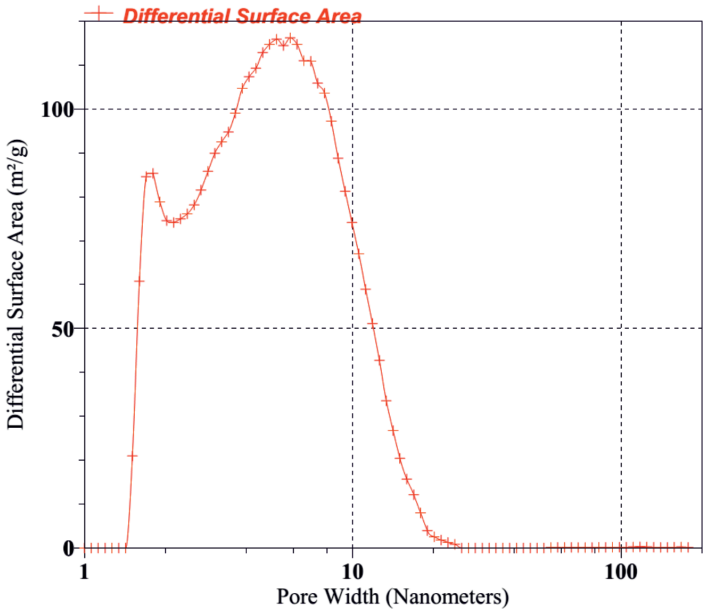


*Рис. 4. Удельная поверхность образца*

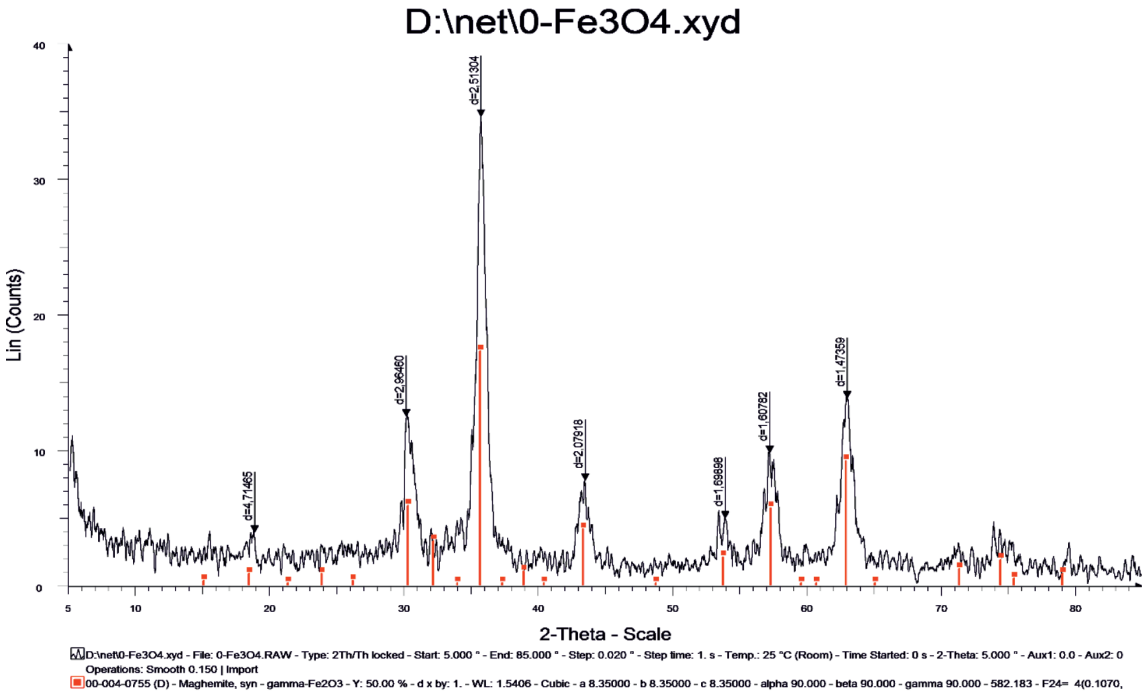


*Рис. 5. Рентгенограмма $Fe_3O_4$*

Полученный темплатный сорбент является селективным, т.к. ориентирован на определенный ион металла. Проведен анализ структуры полимерного гибридного магнитоактивного сорбента методом ИК-спектроскопии, что соответствует литературным данным.

**Список литературы**

1. Elmore W.C. [Текст] / W.C. Elmore // Phys. Ref. – 1938. – V. 54. – P. 309.

2. Юрищева А.А. Получение, структура и свойства функциональных наноматериалов на основе наночастиц магнетита: дис.. канд.хим. наук. – Нижний Новгород, 2013. – С. 26, 72.

3. Касымова Э.Дж. Polymeric magnetic sorbents on the basis of derivative humic acids // European science. – 2017. – № 1 (23). – P. 5–10.

4. Касымова Э.Дж., Королева Р.П., Кыдралиева К.А. Селективная сорбция тяжелых металлов сшитыми производными гуминовых кислот // Известия НАН КР. – 2011. – № 3.– С. 89–92.

5. Ibarra I.S., Rodriguez J.A., Miranda J.M., Vega M., Barrado E. Magnetic solid phase extraction based on phenyl silica adsorbent for the determination of tetracyclines in milk samples by capillary electrophoresis. // J. Chromatogr. A. – 2011. – V. 1218. – P. 2196 – 2202.

6. Ibarra I.S., Miranda J.M., Rodriguez J.A., Nebot C., Cepeda A. Magnetic solid phase extraction followed by high-performance liquid chromatography for the determination of sulphonamides in milk samples. // Food Chem. – 2014. – V. 157. – P. 511 – 517.

7. Liang X., Zou Y., Liu S., Chen C., Wang J., Hu H., Yao S. Facile and robust dual interaction of hexadecyldimethyl amine magnetic nanoparticles for the ultrasensitive analysis of perfluorinated compounds in environmental water. // J. Sep. Sci. – 2015. – V. 38. – P. 1394 – 1401.

8. Zou Y., Chen Y., Yan Z., Chen C., Wang J., Yao S. Magnetic solid-phase extraction based on tetrabenzyl modified Fe3O4 nanoparticles for the analysis of trace polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. // Analyst. – 2013. – V. 138. – P. 5904 – 5912.

9. Li D.-P., Zhang Y.-R., Zhao X.-X., Zhao B.-X. Magnetic nanoparticles coated by aminoguanidine for selective adsorption of acid dyes from aqueous solution. // Chem. Eng. J. – 2013. – V. 232. – P. 425 – 433.