

**ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ ІМ. О.О. ЧУЙКА  
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КАМІНСЬКИЙ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ**

УДК 544.723

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦИС-ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ ТА  
ЙОННИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МАГНІТОЧУТЛИВИМИ  
НАНОКОМПОЗИТАМИ З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ПОВЕРХНІ**

01.04.18 – «фізика і хімія поверхні»

102 – хімія

Подається на здобуття кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Камінський О.М.

Науковий керівник (консультант) **Горбик Петро Петрович,**  
доктор фізико – математичних наук, професор

**Київ – 2018**

## АНОТАЦІЯ

*Камінський О.М.* Адсорбційна іммобілізація *цис*-дихлордіамінплатини та йонних форм важких металів наноструктурами з різною природою поверхні. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні» (102 – хімія). – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, 2018.

Досліджено адсорбцію *цис*-дихлордіамінплатини (II) магніточутливими наноструктурами з різною хімічною природою поверхні: нанорозмірним однодоменним  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , НК типу ядро-оболонка  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ , нанорозмірним кремнеземом та НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ . Вивчено ізотерми і кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) в залежності від хімічної природи поверхні наноструктур. Кращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ , що може бути пояснено здатністю аміногруп ПАА і  $\gamma\text{-АПС}$  до утворення комплексів з іонами платини. Найбільшу адсорбційну ємність зафіксовано на нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ , що може бути обумовлено наявністю розвиненої структури поліакріламідного покриття, характерної для використаного способу полімеризації. Показано перспективність синтезованих магніточутливих наноструктур для застосування в онкології у якості засобів адресної доставки лікарських препаратів та локальної онкотерапії.

Встановлено, що розрахунки кривої намагнічування магнітної рідини на основі однодоменного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в рамках теорії парамагнетизму Ланжевена задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при допущенні, що намагніченість насичення частинок магнетиту залежить від їх розмірів. Розвинено метод магнітної гранулометрії та обґрунтовано його застосування до вимірювання розмірних параметрів складної оболонкової структури магніточутливих нанокompозитів типу ядро-оболонка.

Показано перспективність синтезованих наноструктур для використання у якості магніточутливих адсорбентів комплексів і йонних форм  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  для медичного, технічного та екологічного застосування.

Виконана робота розвиває та доповнює концепцію хімічного конструювання багаторівневих наноструктур з ієрархічною наноархітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів.

**Ключові слова:** адсорбція, адсорбційна іммобілізація, магнетит, магніточутливі наноккомпозити, *цис*-дихлордіамінплатина (II), комплекси дорогоцінних металів.

## ABSTRACT

*Kaminskiy O.M.* Adsorption immobilization of *cis*-dichlorodiammineplatinum and ionic forms of heavy metals by nanostructures of different surface nature. – Manuscript.

Thesis for a candidate degree of sciences in chemistry (PhD) by specialty 01.04.18 "Physics and Chemistry of Surfaces" (102 - Chemistry). – Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The dissertation investigates the conception of the development of chemical formation of multilevel nanostructures with a hierarchical nanoarchitecture and functions of biomedical nanorobots. The paper determines the properties of nanosized single-domain magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) as a part of magnetic liquid and principles of adsorption immobilization of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II) on the single-domain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surface, pyrogenic  $\text{SiO}_2$ , nanocomposite structures  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /meso-2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA) and  $\text{SiO}_2$ /DMSA,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /hydroxyapatite (HA),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /polyacrylamide (PAA), comparative analysis of the results and the establishment of principles of complex extraction of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II) and complexes of precious metals  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous liquids.

The single-domain magnetite synthesis was conducted with the help of sol – gel method. Methods of electron microscopy revealed that particles of magnetite were characterized by 3 - 23 nm. It is established that the calculations of magnetization curve of magnetic liquid based on the single-domain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  within the framework of Langeven's paramagnetism theory approves with the experimental results under the assumption that the saturation magnetization of magnetite particles depends on their size; a reducing of the saturation magnetization  $\sigma_s$  with the decreasing of diameter  $d$  nanoparticles may be due to the increase of the surface spin subsystem, which makes a contribution to the overall magnetization particles; factual findings make scientific basis of the magnetic granulometry method development and its application for measuring dimensional parameters of complex shell structure magnetosensitive nanocomposites of the core-shell type.

A comparative study of the adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II) by magneto nanostructures with different chemical nature of the surface was held: single-domain nanosized nanocomposites  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DMSA}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-APS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ ; the isotherm and kinetics of the adsorption of the complexes of *cis*-dichlorodiammineplatinum(II), depending on the chemical nature of the surface of nanostructures were studied; the best adsorption parameters showed  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-APS}$  that can be explained by the ability of amino groups to form complexes with ions of platinum; the highest adsorption capacity is observed in nanocomposites  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA}$ , which may be due to the presence of a developed structure polyacrylamide surface which is appropriate for polymerization method which was used.

The adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II) complexes on the surface of nanosized pyrogenic silica and nanocomposites  $\text{SiO}_2/\text{DMSA}$  was investigated; isotherms and kinetic curves are characterized by the saturation and the value of the adsorption capacity and distribution ratio indicate the effect of the chemical nature of the surface adsorption of *cis*-dichlorodiammineplatinum (II); multistagen nature of hydrolysis cisplatin complexes during its release from the surface of nanostructures in physiological saline is experimentally verified by spectral methods.

The value of adsorption capacity saturation of monolayer  $A_\infty$  (mg/g) of adsorbents due to platinum complexes allow to arrange nanocomposites in such experimental dependence:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PAA} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-APS} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DMSA} > \text{SiO}_2/\text{DMSA} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$ .

**Keywords:** adsorption, adsorption immobilization, magnetite, magnetosensitive nanocomposites, *cis*-dichlorodiammineplatinum (II), ions of precious metals.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Н.В. Кусяк, **О.М. Камінський**, А.Л. Петрановська, П.П. Горбик Адсорбція катіонів важких металів на поверхні нанорозмірного магнетиту // *Поверхность*. – 2011. – Вып. 3 (18). – С. 151 – 155.
2. С.П. Туранская, **А.Н. Каминский**, Н.В. Кусяк, В.В. Туров, П.П. Горбик Синтез и свойства магнитоуправляемых адсорбентов // *Поверхность*. – 2012. – Вып. 4 (19). – С. 266 – 292.
3. **О.М. Камінський**, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, М.В. Абрамов, С.П. Туранська, П.П. Горбик, В.Ф. Чехун Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноструктурами на основі магнетиту // *Металлофизика новейших технологий*. – 2013. – 35 (3). – С. 389 – 406.
4. **О.М. Камінський**, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик Вплив природи поверхні наноструктур на основі однодоменного магнетиту на адсорбцію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2013. – 4 (3). – С. 283 – 292.
5. **О.М. Камінський**, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик Адсорбція комплексів *цис*-дихлордіамінплатини нанорозмірним пірогенним кремнеземом // *Поверхность*. – 2013. – Вып. 5 (20). – С. 270 – 278.
6. A.L. Petranovska, N.V. Abramov, S.P. Turanska, P.P. Gorbyk, **A.N. Kaminskiy**, N.V. Kusyak Adsorption of cis-dichlorodiammineplatinum by nanostructures based on single-domain magnetite // *J. Nanostruct. Chem.* – 2015. – 5 (3). – P. 275 – 285.
7. С. П. Туранська, **О. М. Камінський**, А. П. Кусяк, П. П. Горбик Новітні магніточутливі поліфункціональні нанокомпозити: медико-екологічні аспекти застосування // КАЗАНТИП-ЭКО-2013. Инновационные пути решения актуальных проблем базовых отраслей, экологии, энерго- и ресурсосбережения: сборник трудов XXI Международной научно-практической конференции, 3–7 июня 2013 г., г. Щёлкино, АР Крым: в 3 т. / ГП «УкрНТЦ «Энергосталь». – Х.: НТМТ. – 2013. – Т. 2. – С. 287 – 292.
8. **Kaminskiy O.M.** Magnetosensitive nanocomposites based on cisplatin and doxorubicin for application in oncology / M.V. Abramov, A.P. Kusyak, **O.M. Kaminskiy**, S.P. Turanska, A.L. Petranovska, N.V. Kusyak, P.P. Gorbyk //

Horizons in World Physics, A. Reimer (ed.). – Vol. 293. – Chapter 1. – Nova Science Publishers: New York, 2017. – pp 1 – 56.

9. *Патент на корисну модель України № 87071 27.01.14.* Магнітокерований сорбент для очищення біологічних рідин від комплексів *цис*-дихлордіамінплатини. Горбик П.П., Петрановська А.Л., **Камінський О.М.**, Кусяк Н.В., Туранська С.П., Васильєва О.А., Абрамов М.В.

10. **Камінський О.М.** Адсорбція цисплатину наноструктурами на основі магнетиту / О.М. Камінський, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – Київ, 15 – 17 травня. – 2013. – С. 103 – 104.

11. **Камінський О.М.** Адсорбція іонів  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  нанорозмірним магнетитом з поверхнею, модифікованою гідроксоапатитом / О.М. Камінський, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик // XIV Наукова конференція «Львівські хімічні читання–2013». – Львів, 26 – 29 травня. – 2013. – С. Н80.

12. **Камінський О.М.** Адсорбція іонів  $Ag^+$  з водних розчинів поверхнею магнетиту, модифікованою гідроксоапатитом / О.М. Камінський, Н.В. Кусяк, І.О. Подзюбанчук, О.В. Волошенюк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик // Восьма всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк, 17 – 20 березня. – 2014. – С. 14.

13. **Kaminskiy O.M.** Adsorption of  $Au^{3+}$  ions from water solutions by  $Fe_3O_4$ /DMSA nanocomposites / O.M. Kaminskiy, N.V. Kusyak, A.L. Petranovska, S.P. Turanska, P.P. Gorbyk // 34th International conference on vacuum microbalance and thermo analytical techniques (ICVMTT34) and International conference «Modern problems of surface chemistry». – Kyiv, Ukraine, May 20 – 21. – 2014. – P. 204.

14. **Камінський О.М.** Адсорбція іонів  $Ag^+$  з водних розчинів магніточутливим наноккомпозитом  $Fe_3O_4/\gamma$ -амінопропілсилоксан / О.М. Камінський, Н.П. Хандрика, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик // XV Наукова Конференція «Львівські хімічні читання–2015». – Львів, 24 – 27 травня. – 2015. – С. М13.

15. **Камінський О.М.** Адсорбція йонів  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів високодисперсним кремнеземом та композитом  $\text{SiO}_2$ /мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота / Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, М.В. Абрамов, М.В. Чайка // VII Всеукраїнська наукова конференція студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015». – Харків, 20 – 22 квітня. – 2015. – С. 143.
16. **Камінський О.М.** Адсорбція йонів  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів нанокompозитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /димеркаптосукцинова кислота / О.М. Камінський, Н.В. Кусяк, А.Л. Петрановська, С.П. Туранська, П.П. Горбик // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні». – Київ, 13 – 15 травня. – 2015. – С. 128.
17. **Kaminskiy O.M.** Adsorption of  $\text{Au}^{3+}$  ions from water solutions by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$  nanocomposites / O.M. Kaminskiy, N.V. Kusyak, A.L. Petranovska, S.P. Turanska, P.P. Gorbyk // Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface” devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and workshop “Nanostructured Biocompatible / Bioactive Materials”. – Kyiv, May 17 – 18. – 2016. – P. 112.
18. **Камінський, О.М.** Адсорбція йонів  $\text{Mn}^{2+}$  з водних розчинів нанорозмірним магнетитом з модифікованою  $\gamma$ -АПТЕС та гідроксоапатитом поверхнею / О.М. Камінський, І.О. Подзюбанчук, Н.В. Кусяк, П.П. Горбик // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2016». – Харків, 18 – 20 квітня. – 2016. – С. 21 – 22.



## ЗМІСТ

<b>Анотація</b>	2
<b>Перелік умовних позначень</b>	12
<b>Вступ</b>	13
<b>РОЗДІЛ I. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МАГНІТОКЕРОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ (літературний огляд)</b>	22
1.1. Адсорбенти для вилучення неорганічних речовин (важких та кольорових металів, радіонуклідів, неметалів)	22
1.2. Адсорбція дорогоцінних металів	33
1.3. Адсорбція і адсорбційна іммобілізація протипухлинних препаратів	39
1.4. SiO <sub>2</sub> – вмісні магнітні адсорбенти	48
1.5. Магніточутливі наноккомпозити на основі нанотрубок	50
1.6. Біосорбенти	53
Висновки до розділу I	67
<b>РОЗДІЛ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	69
2.1. Синтез нанорозмірного однодоменного магнетиту	72
2.2. Модифікування поверхні магнетиту різними модифікаторами	81
2.3. Аtestування наноккомпозитів методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії	83
2.4. Вибір зразків на основі високодисперсного кремнезему; синтез наноккомпозиту SiO <sub>2</sub> /ДМСК	85
Висновки до розділу II	87

**РОЗДІЛ III. АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЦИС-ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ МАГНІТОЧУТЛИВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ПОВЕРХНІ** 89

3.1. Адсорбція <i>цис</i> -дихлордіамінплатини (II) на поверхні немодифікованого магнетиту	89
3.2. Адсорбція <i>цис</i> -дихлордіамінплатини (II) наноккомпозитом Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /гідроксиапатит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ГА)	92
3.3. Адсорбція <i>цис</i> -дихлордіамінплатини (II) наноккомпозитом Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /γ - амінопропілсилоксан (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /γ – АПС)	96
3.4. Адсорбція <i>цис</i> -дихлордіамінплатини (II) наноккомпозитом Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /поліакриламід (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ПАА)	100
3.5. Адсорбція <i>цис</i> -дихлордіамінплатини (II) на поверхні пірогенного кремнезему	104
3.6. Адсорбція <i>цис</i> -[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] наноккомпозитами Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /мезо – 2,3 – димеркаптосукцинова кислота (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ДМСК) та SiO <sub>2</sub> / мезо – 2,3 – димеркаптосукцинова кислота (SiO <sub>2</sub> /ДМСК)	107
Висновки до розділу III	118

**РОЗДІЛ IV. АДСОРБЦІЯ КОМПЛЕКСІВ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ Au<sup>3+</sup> І Ag<sup>+</sup> З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ І КРЕМНЕЗЕМУ** 120

4.1. Адсорбція йонних форм Au <sup>3+</sup> і Ag <sup>+</sup> з водних розчинів на поверхні магнетиту	120
4.2. Адсорбція йонних форм Au <sup>3+</sup> і Ag <sup>+</sup> з водних розчинів на поверхні пірогенного кремнезему	124

4.3. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$	128
4.4. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma - \text{АПС}$	132
4.5. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокомпозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$	137
4.6. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокомпозиту $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$	141
Висновки до розділу IV	150
<b>РОЗДІЛ V. АДСОРБЦІЯ ЙОННИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ <math>\text{Cd}^{2+}</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math>, <math>\text{Ni}^{2+}</math>, <math>\text{Zn}^{2+}</math>, <math>\text{Cu}^{2+}</math> З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ</b>	152
5.1. Дослідження ізотерм адсорбції йонних форм важких металів $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ магніточутливими нанокомпозитами на основі магнетиту	152
5.2. Дослідження ізотерм адсорбції йонних форм важких металів $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ магніточутливими НК на основі магнетиту	159
Висновки до розділу V	168
<b>ВИСНОВКИ</b>	169
<b>Список використаних джерел</b>	172

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$S_{\text{пит}}$	питома поверхня
$\gamma$ -АПС	$\gamma$ -амінопропілсилоксан
$\gamma$ -АПТЕС	$\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан
ГА	гідроксиапатит
ДМСК	<i>мезо</i> -2,3-димеркаптосукцинова кислота
ІЧ	інфрачервона спектроскопія
РФС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
СП	смуга поглинання
УФ	ультрафіолетова спектроскопія
ЦП	цисплатин
НРЧ	нанорозмірні частинки
МР	магнітна рідина
НК	нанокомпозити
$C_0$	початкова концентрація
$C_p$	рівноважна концентрація
$A$	експериментальна ємність адсорбенту
$A_\infty$	адсорбційна ємність моношару
$E$	коефіцієнт розподілу
$K_L$	константа Ленгмюра
$K_\phi$	константа Фрейндліха
$R, \%$	ступінь вилучення
$R^2$	коефіцієнт кореляції

## ВСТУП

Міждисциплінарні дослідження, спрямовані на розробку магнітокерованих лікарських препаратів комплексної хіміо-, імуно-, радіотерапевтичної, гіпертермічної та діагностичної дії, є пріоритетними сьогодні в розвинених країнах світу. Особливо актуальними є напрямки, пов'язані з ранньою діагностикою і терапією онкозахворювань на клітинному рівні.

В минуле десятиліття в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України обґрунтовано та експериментально підтверджено концепцію хімічного конструювання магніточутливих нанокомпозитів з багаторівневою ієрархічною архітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів: розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах; цільової доставки лікарських препаратів до клітин- та органів-мішеней і депонування; комплексної терапії хіміо-, імуно-, радіологічним нейтронзахоплювальним-, гіпертермічним-, фотодинамічним методами та діагностики в режимі реального часу; адсорбції рештків клітинного розкладу, цитотоксичних препаратів з метою їх видалення з організму при посттерапевтичному відновленні стану хворих тощо (1-15).

Виконані дослідження стали основою створення нової вітчизняної форми магніточутливого онкологічного лікарського засобу «Фероплат» (15), яка знаходиться на стадії впровадження у виробництво. До її особливостей, зокрема, відносяться підвищення вибіркової дії цисплатину, подолання медикаментозної резистентності при більшій толерантності побічного токсико-алергічного впливу на організм (зменшення токсичності щодо життєво важливих органів у порівнянні з цисплатином).

### Актуальність теми

В Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України спільно з Інститутом експериментальної патології, онкології і радіобіології ім. Р.Є. Кавецького НАН України продовжуються цілеспрямовані роботи з метою розвитку нового міждисциплінарного наукового напрямку – розробці новітніх поліфункціональних магнітокерованих онкологічних лікарських засобів з тераностичними властивостями та покращеною вибірковістю. Вказаний

напрямок включає хімічні, онкологічні, імунологічні, біофізичні, біотехнологічні аспекти, тісно пов'язаний з розвитком та поглибленням фундаментальних і прикладних знань, що стосуються, зокрема, пошуку ефективних поверхонь для хімічної і біологічної функціоналізації магніточутливих носіїв і поліфункціональних нанокомпозитів (НК) на основі однодоменного магнетиту, вивченням їх іммобілізаційних властивостей стосовно актуальних онкологічних лікарських препаратів, які використовуються для адресної доставки, при умові збереження їх біоактивності та пролонгованості дії, йонів та комплексів хімічних елементів екзо- та ендогенної природи в середовищі живого організму, біологічних та технологічних рідинах тощо.

Окреслені завдання характеризуються науковою, практичною та соціальною актуальністю, їх успішне вирішення визначає перспективи створення нових вітчизняних магніточутливих форм лікарських препаратів на основі досягнень сучасних нанотехнологій.

Крім того, створення нових поліфункціональних магніточутливих НК і адсорбційних технологій для медичних, біотехнологічних, промислових і екологічних потреб є також актуальним завданням. Як відомо, явище адсорбції складає основу багатьох способів розділення речовин, заснованих на вибіркового концентруванні компонентів газової або рідкої фази на поверхні твердотілого адсорбенту. Вказаний метод є ефективним у багатьох випадках, а особливо в тих, коли інші технології розділення, наприклад із застосуванням перегонки, систем абсорбції або мембранних технологій, виявляються не ефективними, або економічно не вигідними. Тому завдання вдосконалення відомих та вивчення нових адсорбційних процесів набуває усе більш важливого значення при створенні сучасних інноваційних технологій, вирішенні проблем захисту довкілля тощо та відкриває нові можливості їх використання. Ефективність адсорбційних технологій в значній мірі залежить від вибору адсорбенту для кожного конкретного випадку розділення.

Актуальність дисертаційного дослідження пов'язана також з потребою пошуку ефективних сорбційних технологій вилучення та концентрування дорогоцінних металів, таких як платина, золото та срібло, із рідких середовищ.

Як відомо, платина є одним із найбільш дорогоцінних металів, тому її збір і концентрування з технологічних відходів є економічно вигідним.

Одним із актуальних напрямів використання сполук платини є виготовлення медичних препаратів цитотоксичної дії, що застосовуються в багатьох схемах сучасної онкотерапії. Платиновмісний протипухлинний препарат *цисплатин*, діючою речовиною якого є сіль Пейроне,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – *цис*-дихлордіамінплатина (II). Важливо зазначити, що терапія препаратами *цис*-дихлордіамінплатини (II) призводить до виникнення токсико-алергічних реакцій організму. Тому пошук шляхів адсорбційної після терапевтичної детоксикації організму є особливо актуальним. Крім того, пошук ефективних сорбційних технологій вилучення платини із лікарських засобів, що втратили придатність є також важливим (16).

Вибір однодоменних магнетиту в якості вихідного матеріалу для синтезу нанокмпозитів обумовлений його унікальними фізико-хімічними властивостями, прийнятними біосумісністю і біодеградабельністю, накопиченим досвідом в області модифікування поверхні, можливостями керування рухом наночастинок в рідких середовищах за допомогою зовнішнього магнітного поля, застосування на стадіях розділу і вилучення адсорбентів методу магнітної сепарації (4-6). До особливостей однодоменного стану магнітних частинок можна віднести однорідність намагніченості при будь-яких значеннях і напрямках поля ***H***, можливість існування доменів не тільки в твердотільних феро- і ферімагнітних сплавах і сполуках, а й в рідких середовищах (суспензіях і колоїдах). У багатьох практично важливих випадках функціональне застосування наночастинок (спрямований транспорт лікарських препаратів до органів і клітин-мішеней, розпізнавання і деконтамінації вірусів, адсорбція (4, 5, 10, 16, 17) здійснюється в рідких середовищах. Крім того, рідина є найкращою формою магніточутливих лікарських препаратів для введення в організм (10).

Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту і синтезу нанокмпозитів використовували речовини, що характеризуються біосумісністю із середовищем живого організму: мезо-2,3-димеркаптосукцинову кислоту,  $\gamma$ -амінопропілсілоксан, гідроксиапатит, поліакриламід.

Наведені дані характеризують тему дисертаційної роботи як актуальну з наукової і практичної точок зору.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційну роботу виконано згідно з планами науково-дослідних робіт Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України за темами:

1. «Створення новітніх біосумісних і біоактивних наноматеріалів для магнітокерованої доставки, моделей нових форм лікарських засобів з заданими функціональними властивостями» (2010 – 2014 р.р.) держ. реєстр. № 0110U003815;

2. «Розробка хімічних основ супрамолекулярних і композиційних наноструктур та консолідованих матеріалів на їх основі, ефективно поглинаючих електромагнітне випромінювання заданого діапазону спектра та нейтронну радіацію» (2015 – 2019 р.р.) держ. реєстр. 0115U001421;

3. «Синтез, атомно-молекулярний дизайн поверхні та фізико-хімічні дослідження наноструктурних матеріалів з новими функціональними властивостями" (2016 – 2020 р.р.) держ. реєстр. № 0116U008612.

**Мета дисертаційної роботи:** вивчення закономірностей адсорбційної іммобілізації *цис*-дихлордіаміноплатини (II) на поверхні однодоменного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , пірогенного  $\text{SiO}_2$ , нанокомпозитів складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота (ДМСК),  $\text{SiO}_2$ /ДМСК,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /гідроксиапатит (ГА),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /γ-амінопропілсилоксан (γ-АПС),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /поліакриламід (ПАА); порівняльний аналіз отриманих результатів; встановлення закономірностей вилучення комплексів *цис*-дихлордіаміноплатини (II), йонних форм дорогоцінних  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  та важких  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  металів із водних розчинів, властивостей нанорозмірного однодоменного магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) у складі магнітної рідини.

### **У роботі поставлені та вирішені такі завдання:**

- аналіз сучасних даних щодо іммобілізації *цис*-дихлордіаміноплатини (II) на поверхні магніточутливих нанокомпозитів, адсорбції йонів та комплексів



дорогоцінних, кольорових та важких металів немодифікованим магнетитом та магніточутливими композитами;

- синтез біосумісних наноструктур з різною природою поверхні: однодоменного магнетиту в нанорозмірному стані та його модифікованих форм, нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ , а також нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  на основі пірогенного кремнезему;

- вивчення адсорбційних характеристик синтезованих нанокompозитів щодо *цис*-дихлордіамінплатини (II) та особливостей іммобілізації *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  на поверхні наноструктур при збереженні цитотоксичних властивостей;

- встановлення можливості вилучення йонних форм дорогоцінних і важких металів з водних розчинів синтезованими наноструктурами на основі однодоменного нанорозмірного магнетиту.

**Об'єкт дослідження:** процеси адсорбційної іммобілізації *цис*-дихлордіамінплатини (II) та йонних форм дорогоцінних і важких металів наноструктурами з різною хімічною природою поверхні.

**Предмет дослідження:** вплив модифікатора на адсорбційні властивості поверхні магнетиту; встановлення оптимальних умов для отримання наноструктур з цитотоксичними властивостями та максимального вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими нанокompозитами.

**Методи дослідження.** При виконанні дисертаційної роботи використано сучасні методи хімічного синтезу, аналізу та фізико-хімічних досліджень, зокрема:

- рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз (дослідження структури та фазового складу НК);
- десорбційний аналіз (вивчення питомої поверхні наноструктур);
- рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (дослідження хімічної будови поверхні синтезованих наноструктур);

- вібраційна магнітометрія (дослідження магнітних властивостей наноструктур);
- інфрачервона Фур'є-спектроскопія (дослідження складу хімічних груп на поверхні наноструктур);
- трансмісійна електронна мікроскопія (вивчення форми та розмірів наноструктур);
- атомно-адсорбційна спектрофотометрія (дослідження процесів адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II), комплексів  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  на поверхні наноструктур).

### Наукова новизна одержаних результатів

У результаті виконання роботи отримано наступні нові наукові результати:

- здійснено дослідження адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II) магніточутливими наноструктурами з різною хімічною природою поверхні: нанорозмірним однодоменним  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ДМСК,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -АПС,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАА,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ГА; вивчено ізотерми і кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) в залежності від хімічної природи поверхні наноструктур; встановлено, що кращими адсорбційними параметрами характеризувались наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАА та  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -АПС, що може бути пояснено здатністю аміногруп до утворення комплексів з іонами платини;

- досліджено адсорбцію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхнях пірогенного нанорозмірного кремнезему та НК  $\text{SiO}_2$ /ДМСК; ізотерми та кінетичні криві характеризуються насиченням, а значення величин адсорбційної ємності та коефіцієнту розподілу вказують на вплив хімічної природи поверхні на адсорбцію *цис*-дихлордіамінплатини (II); багатостадійний характер гідролізу цисплатину при його вивільненні з поверхні наноструктур у фізіологічний розчин підтверджено експериментально спектральними методами;

- порівняльними дослідженнями встановлено значно вищу адсорбційну активність поверхні нанорозмірного магнетиту (і НК на його основі) щодо йонних форм дорогоцінних металів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$ , ніж поверхні пірогенного кремнезему, що може бути пояснено кількістю активних поверхневих груп: 24

мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проти 7 – 9,5 мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні пірогенного SiO<sub>2</sub>;

- встановлено, що розрахунки кривої намагнічування магнітної рідини на основі однодоменного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в рамках теорії парамагнетизму Ланжевена задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при допущенні, що намагніченість насичення частинок магнетиту залежить від їх розмірів; зменшення намагніченості насичення  $\sigma_s$  зі зменшенням діаметра наночастинок  $d$  може бути обумовлено зростаючою роллю поверхневої спінової підсистеми, яка не дає внеску в загальне намагнічення частинки; отримані результати складають наукове підґрунтя розвитку методу магнітної гранулометрії та його застосування до вимірювання розмірних параметрів складної оболонкової структури магніточутливих НК типу ядро-оболонка.

### **Практичне значення одержаних результатів**

1. Показано перспективність синтезованих магніточутливих нанокомпозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (ЦП), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК/ЦП, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС/ЦП, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПАА/ЦП, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА/ЦП на основі однодоменного магнетиту для застосування в онкології у якості засобів адресної доставки лікарських препаратів та локальної терапії захворювань.

2. Розвинено метод магнітної гранулометрії та обґрунтовано його застосування для вимірювання розмірних параметрів складної оболонкової структури магніточутливих нанокомпозитів типу ядро-оболонка. Результати досліджень складають наукову основу оптимізації розмірних і магнітних характеристик носіїв лікарських препаратів та визначення параметрів для їх стандартизації і контролю у складі магнітних рідин.

3. Показана перспективність використання досліджених наноструктур Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПАА і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС для створення адсорбентів цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] медико-біологічного і технічного призначення.

4. Показано перспективність синтезованих наноструктур для використання у якості магніточутливих адсорбентів йонних форм Pt<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> для медичного, технічного та екологічного застосування.

5. Обґрунтовано перспективність використання пірогенного нанорозмірного кремнезему, отриманого за вітчизняною промисловою технологією (субстанція для виробництва медичного препарату «Силікс») та його модифікованої форми  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  в якості адсорбентів комплексів *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  медико-біологічного та технічного призначення.

### **Особистий внесок дисертанта**

Здобувачем проведено підбір та аналіз літературних даних. Експериментальні дослідження, синтез нанокompatитів безпосередньо здійснювались самим автором. Автором здійснено обробку та інтерпретацію результатів ІЧ фур'є-спектроскопії, адсорбційних, кінетичних досліджень, на основі чого сформульовано висновки роботи. Постановку завдань, інтерпретацію результатів досліджень та їх узагальнення здійснено спільно з науковим керівником д. ф.-м. н., проф. П.П. Горбиком.

В наукових працях, виконаних у співавторстві, здобувачу належить реалізація експерименту, обробка та аналіз результатів досліджень.

Дослідження нанокompatитів здійснювались спільно з к.х.н. Оранською О.І. (рентгенофазовий аналіз), к.ф.-м.н. Абрамовим М.В. (магнітні властивості нанокompatитів), к.х.н. Кусяк Н.В. (дослідження адсорбційних властивостей нанокompatитів). У проведенні окремих експериментів на різних етапах брала участь н.с. Петрановська А.Л. Дисертант висловлює щирю подяку всім співавторам наукових праць за участь у дослідженнях.

### **Апробація результатів дисертації**

Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на наукових семінарах та засіданнях Вченої ради Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України (2010–2014 рр.); Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», Київ, 2013; XIV Науковій конференції «Львівські хімічні читання–2013», Львів, 2013; Восьмій Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», Донецьк, 2014; 34th

International Conference on Vacuum microbalance and thermo analytical techniques (ICVMTT34) and International Conference Modern problems of surface chemistry, Kyiv, Ukraine, 2014; XV Науковій конференції «Львівські хімічні читання–2015», Львів, 2015; VII Всеукраїнській науковій конференції студентів і аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2015», Харків, 2015; Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні», Київ, 2015; Ukrainian conference with international participation “Chemistry, Physics and technology of surface” and Workshop “Nanostructured biocompatible/bioactive materials”, Kyiv, Ukraine, 2016; VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські Читання – 2016», Харків, 2016.

### **Публікації**

Основні результати дисертації викладено у 7 наукових статтях, з них 6 – у фахових виданнях; одному розділі англomовної книги (міжнародне видання), 1 патенті України на корисну модель та 9 тезах доповідей на наукових конференціях та семінарах.

### **Структура та обсяг роботи**

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Рукопис має 188 сторінок машинописного тексту, містить 118 рисунків, 64 таблиці. Бібліографічний список включає 152 найменування.

## **РОЗДІЛ І. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МАГНІТОКЕРОВАНИХ АДСОРБЕНТІВ (літературний огляд)**

Останніми роками з'явилося багато наукових публікацій, спрямованих на створення нових ефективних магніточутливих наноструктур широкого функціонального призначення, зокрема, для потреб медицини, біології, екології, хімічної технології, техніки тощо. Метою даного розділу є огляд і аналіз робіт, що стосуються синтезу, методів дослідження, властивостей, практичного використання, експлуатаційних параметрів магніточутливих адсорбентів на основі наноструктур з різною природою поверхні, що дає змогу оцінити сучасний стан, рівень, проблеми і перспективи досліджень науково-практичного напрямку, пов'язаного з темою дисертації. В цьому аспекті особлива увага приділена магніточутливим наноматеріалам з модифікованою на поверхні, нанокомпозитам з багаторівневою наноархітектурою, що можуть використовуватись, зокрема, для адсорбції, розділення і накопичення біоактивних молекул, лікарських препаратів, вірусів, комплексів і йонів важких металів, токсичних речовин різної хімічної природи тощо, та здійснювати функції, характерні нанороботам (1, 8, 10, 17-20).

### **1.1. Адсорбенти для вилучення неорганічних речовин (важких та кольорових металів, радіонуклідів, неметалів)**

Значної популярності набувають нанокомпозити на основі магнетиту, одержані шляхом модифікування його поверхні. Такі магніточутливі композити широко використовуються для адсорбційного вилучення неорганічних речовин, зокрема, йонів важких та кольорових металів, радіонуклідів, аніонів кислотних залишків металів та неметалів тощо.

З цією метою авторами (21) узагальнені результати досліджень щодо синтезу, властивостей і застосуванню магніточутливих адсорбентів широкого функціонального призначення. Основна увага зосереджена одержанню адсорбентів на основі наноматеріалів та нанокомпозитів, хімічному модифікуванню і функціоналізації їх поверхні, опису характеристик і умов використання.

Нанодисперсний  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з середнім діаметром 50 нм був синтезований методом співосадження та використаний для адсорбції  $\text{Mo(VI)}$  з водних розчинів (22). Вивчено вплив рН, температури, концентрації розчину на адсорбцію і встановлено, що рівновага настає вже за 10 хв. і не залежить від початкової концентрації  $\text{Mo(VI)}$ . Максимум адсорбції відповідає  $\text{pH} = 4,0 - 6,0$  і становить, згідно ізотерм Ленгмюра, 33,4 мг/г. Результати свідчать про перспективність застосування  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для видалення  $\text{Mo(VI)}$  з води.

В роботі (23) наведено дзета – потенціал природного магнетиту, показано, що адсорбція іонів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Cu}^{2+}$  і осадження гідроксидів цих іонів на мінеральній поверхні є домінуючими процесами при створенні заряду поверхні в сильнолужних суспензіях. Обговорено механізми сорбції за різних значень рН водних розчинів, Наприклад, для  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{pH} < 5$  – конкурентна адсорбція з  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{pH} 5-6$  – адсорбція та поверхневе осадження, для  $\text{pH} > 6$  – переважає осадження гідроксиду даного металу.

Вивчено процеси синтезу активованого фериту з розчинів солей Ферума в присутності різноманітних модифікаторів (24), зокрема, отримані сорбенти на основі магнетиту в присутності натрій сульфід, луку та тіокарбаміду. Показано, що сорбційна ємність сорбентів залежить від співвідношення  $\text{Fe}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$  у вихідному розчині та від складу розчину луку. Ємність сорбенту зростає з підвищенням вмісту  $\text{Fe}^{2+}$ . Встановлено також, що із підвищенням терміну зберігання магнетиту його сорбційна ємність за йонами  $\text{Cu}^{2+}$  знижується. Час зберігання менше впливає на ємність магнетиту, модифікованого тіокарбамідом.

Процес контрольованої адсорбції поліетиленіміну (PEI) на поверхні кристалічних наночастинок магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) розміром 50 нм, можливість використання отриманих нанокомпозитів для виявлення ультрамалих (слідових) кількостей вільних іонів  $\text{Cu(II)}$  і їх селективного вилучення при накладанні магнітного поля вивчені в (25). Регулювання кількості PEI, адсорбованого на поверхні магнітних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , здійснювали зміною концентрації полімеру впродовж процесу адсорбції, що дозволяло керувати такими важливими властивостями колоїдів, як електрофоретична рухливість і стійкість до агрегації. Вивчена адсорбція іонів  $\text{Cu(II)}$  і, встановлена ефективність

покрытих PEI наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  для виявлення і вилучення йонів  $\text{Cu(II)}$ . Отримані результати свідчили, що здатність нанокompозитів зв'язуватися з йонами істотно залежала від кількості адсорбованого PEI. Завдяки великій кількості аміногруп, вкриті PEI наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  селективно адсорбували токсичні вільні йони  $\text{Cu(II)}$ , на відміну від менш токсичних комплексів  $\text{Cu}$  з етилендіамінтетраоцтовою кислотою (EDTA), які одночасно знаходились в розчині. Ця унікальна властивість вкритих PEI наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  дозволяє по-новому вирішити проблему розділення і кількісного визначення токсичних йонів  $\text{Cu(II)}$ , на противагу визначенню загального вмісту  $\text{Cu}$  в зразку.

Авторами (26) розроблено методику хімічного модифікування поверхні однодоменного магнетиту тіольними групами та досліджено характеристики наноколоїдних магнітних суспензій на їх основі. Фізико-хімічними методами (РФС і ІЧ спектроскопія) показано наявність дисульфідних містків та SH-груп на модифікованій поверхні. Методом титрування визначено кількісний вміст -SH груп ( $19 \text{ мкмоль/м}^2$ ). Методом динамічного світлорозсіювання визначено дзета-потенціал ( $-40,3 \text{ мВ}$ ) та середній розмір ( $40,5 \text{ нм}$ ) частинок магнітних суспензій.

Суперпарамагнітні наночастинок оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  після функціоналізації їх поверхні димеркаптосукциновою кислотою (ДМСК) також можуть використовуватися як ефективний адсорбент для поглинання йонів токсичних металів, таких як  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Tl}^+$ , які сильно сполучаються з лігандами ДМСК (27). Йони  $\text{As}$  адсорбуються на поверхні кристалічного оксиду феруму. Нанокompозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  містять значну кількість функціональних тіольних груп ( $1,8 \text{ ммоль/г}$ ) і добре диспергуються, мають велику площу поверхні ( $114 \text{ м}^2/\text{г}$ ); його колоїдні розчини мають високу стабільність. Дані адсорбенти можуть бути вилучені з розчину за допомогою магнітного поля  $1,2 \text{ Т}$  впродовж  $1 \text{ хв}$ . Хімічні властивості, адсорбційну здатність, кінетику адсорбції і стабільність магнітних композитних наночастинок порівнювали з відповідними параметрами для традиційних адсорбентів на основі полімерних смол, які насичені тіольними групами (GT - 73), активованого вугілля і нанопористого кремнезему (SAMMS) зі схожою поверхневою структурою при випробуваннях у воді річок, підземних водах, морській воді, цільній крові і плазмі людини (26).



Наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  мають високу адсорбційну здатність по відношенню до ртуті 227 мг/г - значення, яке в 30 разів перевищує поглинаючу здатність GT - 73. Наноккомпозити поглинали 99 % (масова частка)  $\text{Pb}^{2+}$  з розчину концентрацією 1 мг/л впродовж 1 хв, тоді як цей процес займає більше 10 і 120 хвилин для Chelex - 100 і GT - 73, відповідно, при видаленні всього лише 96%  $\text{Pb}^{2+}$ .

Синтезовано композити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{пірен}/\text{поліакриламід}(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM})$ , що мають люмінесцентні і магнітні властивості (28). Цей магнітний наноккомпозит дозволяє використати переваги магнітних властивостей наночасток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і флуоресцентних – наночасток пірену ( $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ ). Наноккомпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$  можна легко виділити з розчину за допомогою постійного магнітного поля. Розроблений метод селективного визначення Cr(VI) без сепарації Cr(III) у воді, принцип якого полягає у використанні Cr(VI) для гасіння флуоресценції наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$ . В оптимальних умовах експерименту межа визначення Cr(VI) відповідала концентрації 0,01 мг/мл. Калібрувальна крива була лінійною в діапазоні концентрацій 0,1 - 14,0 мг/мл. Запропонований метод може застосовуватися для селективного визначення Cr(VI) в синтетичних зразках і стічних водах (28).

Наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{хітозан}$  розроблені в якості нового магнітного наноадсорбенту для видалення йонів важких металів (29). Спочатку хітозан піддавали карбоксиметилюванню з використанням карбодііміду, потім ковалентно приєднували до поверхні наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Зображення, отримані методом просвічувальної електронної мікроскопії вказували на нанойонів композитних частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{хітозан}$ , їх середній діаметр складав 13,5 нм. Вивчення зразків методом дифракції рентгенівських променів показало, що початкові магнітні наночастинок являли собою  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  із структурою шпінелі  $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ , а приєднання хітозану не призводило до зміни їх фазового складу (рис. 1.1.1). Приєднання хітозану підтвердилось також вимірюванням дзета-потенціалу (рис. 1.1.2). Кількість хітозану, прикріпленого до наночасток  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , складала близько 4,92 % (мас.частка).

Наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /хітозан були дуже ефективними для видалення йонів  $\text{Cu(II)}$  при  $\text{pH} > 2$ . Висока швидкість адсорбції сприяла досягненню рівноваги впродовж 1 хв. Параметри адсорбції відповідали рівнянню Ленгмюра, максимальна адсорбційна здатність складала 21,5 мг/г, константа адсорбційної рівноваги - 0,0165 л/мг. Дослідженнями залежностей від  $\text{pH}$  і температури встановлено, що адсорбційна здатність значно підвищувалася зі збільшенням  $\text{pH}$  в діапазоні 2-5, процес адсорбції був екзотермічним, зміна ентальпії становила 6,14 кДж/моль при 300-330 К (29).

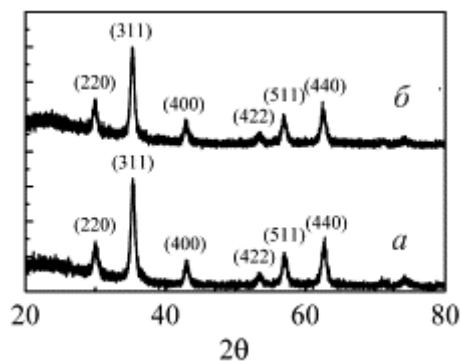


Рис. 1.1.1. Дифракція рентгенівських променів на непокритих (а) і зв'язаних з хітозаном (б) зразків наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

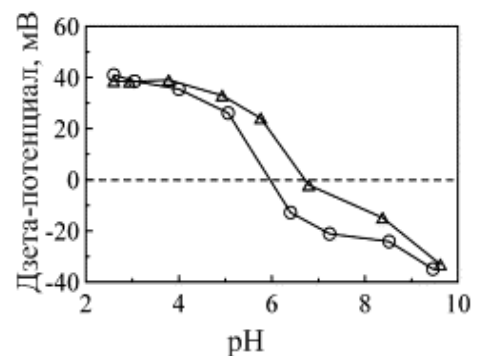


Рис. 1.1.2. Дзета – потенціали непокритих ( $\Delta$ ) і зв'язаних з хітозаном (O) наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при різних  $\text{pH}$ .

Магніточутливі наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /хітозан виготовляли також за методикою поперечного приєднання, в якості поперечного лінкера використовували диальдегід крохмалю (30). Спочатку 20 мл магнітної рідини  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  диспергували в розчині хітозану. Реакційну суміш піддавали обробці ультразвуком впродовж 10 хв. Потім додавали розчин диальдегіду крохмалю, суміш безперервно перемішували впродовж 60 хв. Отримані полімерні магнітні мікросфери утримували за допомогою магніту і промивали кілька разів дистильованою водою. Вивчали параметри адсорбції йонів  $\text{Hg}^{2+}$  на магнітних композитних наночастинках  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /хітозан. Адсорбційна ємність по відношенню до йонів  $\text{Hg}^{2+}$  значним чином залежала від значення  $\text{pH}$ , кількості адсорбату і часу адсорбції. Оптимальними для адсорбції були наступні умови:  $\text{pH} = 6$ ,

концентрація адсорбату - 140 мг/л, час адсорбції - 20 хв, при цьому адсорбційна ємність становила 25,12 мг/г (30).

Поверхня нестехіометричної шпінелі  $\text{Fe-Ti(Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{)}_{1-\delta}\text{O}_4$  містить велику кількість катіонних вакансій, які можуть використовуватися як активні центри адсорбції забруднювачів (31). В той же час її магнітні властивості дозволяють робити сепарацію з комплексних багатофазних систем для повторного використання і для безпечного видалення адсорбованого токсину. В даному випадку  $(\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x)_{1-\delta}\text{O}_4$  використали в якості відокремлюваного за допомогою магніту адсорбенту для захоплення ртуті з газу димарів потужних виробництв, які працюють на спалюванні вугілля. Сполука  $(\text{Fe}_2\text{Ti})_{0,8}\text{O}_4$  має помірну ємність (близько 1,0 мг/г при 250 °C) захоплення ртуті відбувається в присутності 1000 ppmv  $\text{SO}_2$ . Сорбент може бути легко відокремлений від попелу, що вилітає з димарів, методом магнітної сепарації.

З метою видалення йонів важких металів із рідких середовищ авторами (32) розроблений магнітний наноматеріал зі структурою серцевина – оболонка, який функціонує амінопропільними групами  $(\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{RNH}_2$ , де  $\text{R} = -\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ ).

Методом елементного аналізу показано, що вміст C, H і N в наночастинках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  складав 5,42; 1,08; 2,26 % (мас.), відповідно, вміст аміногруп складав 1,61 ммоль в 1 г адсорбенту, що підтверджувало функціоналізацію поверхні амінопропільними групами. Дослідженням наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , нанокомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  методами інфрачервоної Фур'є – спектроскопії показано, що для усіх трьох типів зразків в спектрах були присутні піки поглинання при  $565\text{ см}^{-1}$ , що відповідають коливанням Fe-O зв'язків фази магнетиту. Смуги поглинання при 1220, 1094, 804 і  $471\text{ см}^{-1}$  композитних наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  відповідають подовжнім і деформаційним коливанням  $\text{SiO}_2$ , що свідчить про покриття кремнеземом поверхні магнетиту. Успішна функціоналізація шару кремнезему на частинках  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  амінопропільними групами також підтверджується наявністю смуг поглинання при 3361, 1572, 1498 і  $692\text{ см}^{-1}$ , що відповідає подовжнім деформаційним коливанням аміногруп. Піки поглинання в діапазоні 2800-3025

см<sup>-1</sup> асоціюються з подовжніми коливаннями метиленових груп Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>. Вказані результати свідчать про утворення кремнеземної оболонки на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і її аміно-функціоналізації (32).

Кристалічну структуру наночасток ідентифікували методом порошкової рентгенівської дифракції. Для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> спостерігалися дифракційні піки з кутами 2θ 30,4°; 35,6°; 43,3°; 57,3° і 62,8°, що вказувало на кубічну шпінельну структуру магнетиту. Той же набір характеристичних піків також спостерігався для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>, що підтверджувало стабільність кристалічної фази наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в процесах модифікування кремнеземом і аміно-функціоналізації його поверхні. Зображення, отримані методом просвічуючої електронної мікроскопії свідчать про формування структури частинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> типу «серцевина – оболонка».

Вміст органічних функціональних груп в зразках визначали методом термогравіметричного аналізу. Дані, отримані для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>, свідчили про втрату ваги (8,30 %) в інтервалі температури від 200 до 600 °С в результаті розкладання амінопропільних груп, прищеплених до поверхні кремнезему (значення, близьке до вмісту амінопропільних груп (8,76 % мас.), отримане методом елементного аналізу) (32).

Склад поверхні наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> також вивчали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Утворення кремнезему на частках Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> підтверджувалося зниженням вмісту атомів Fe<sub>2p3/2</sub> (3,88 %), в порівнянні з початковим Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На кривих намагніченості, виміряних для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>, (рис. 1.1.3) спостерігалася відсутність гістерезису, коерцитивної сили і залишкової намагніченості, що свідчило про суперпарамагнітні властивості усіх трьох типів наночастинок. Насичення намагнічення, виміряне для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> і Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub>, складало 68,0; 36,2 і 34,0 Гс·см<sup>3</sup>Г<sup>-1</sup>, відповідно. Попри те, що насичення намагнічення зменшувалося після покриття поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> кремнеземом, повна магнітна сепарація зразків Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> досягалася впродовж 2 хв при розміщенні магніту поблизу посудин, які містять водну суспензію наночастинок.

Залежність дзета-потенціалу наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і нанокомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  від pH середовища показана на рис. 1.1.4. Ізоелектрична точка (IEP) наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  складала 6,1;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  – 1,4 (значення майже ідентичне IEP аморфного кремнезему), що свідчить про формування на серцевинах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  суцільного шару кремнезему. IEP  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  складала 6,0 і пов'язане з присутністю на поверхні  $\text{SiO}_2$  аміногруп.

У зв'язку з тим, що аміногрупи протоновані при низькому pH, адсорбція йонів металів, що відбувається за механізмом комплексування з аміногрупами, зменшується з пониженням pH в діапазоні 3 – 7 (рис. 1.1.5). При нейтральних і слаболужних значеннях pH, сприятливих для комплексування металів, шар кремнезему структур  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  зберігає свою стабільність (32).

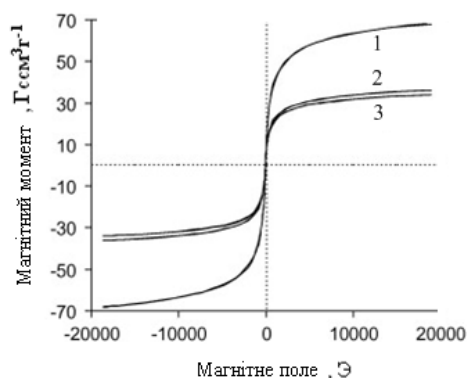


Рис. 1.1.3. Криві намагніченості  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  (3).

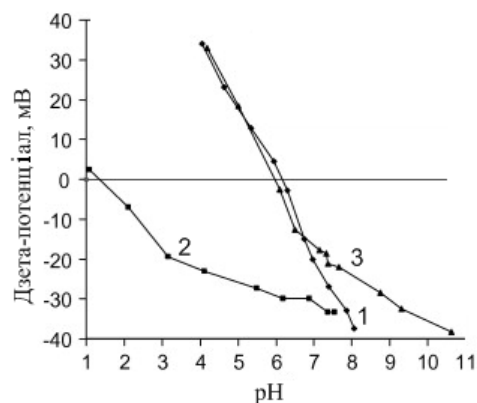


Рис. 1.1.4. Залежність дзета-потенціалу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2) і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{RNH}_2$  (3) від pH.

Функціоналізований аміногрупами наноадсорбент  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  мав високу адсорбційну спорідненість до йонів  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  і  $\text{Cd}(\text{II})$  у водному середовищі, що пояснюється їх комплексуванням з поверхневими аміногрупами. Цікаво, що на адсорбцію йонів важких металів не впливала присутність додатково розчиненої речовини - гумінової кислоти (10,6 мг/л), за умов проведення експерименту (рис. 1.1.6).

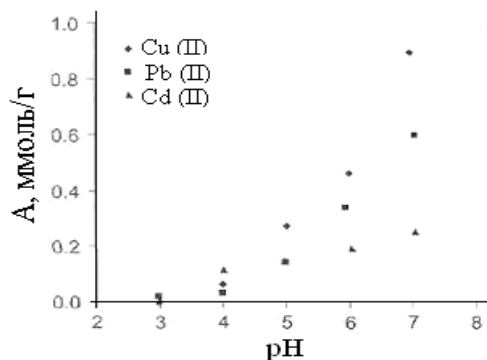


Рис. 1.1.5. Вплив рН на адсорбцію Cu(II), Pb(II) і Cd(II) нанокompозитами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> (25 °C). Початкові концентрації: 0,35 ммоль/л Cu(II), 0,24 ммоль/л Pb(II) та 0,22 ммоль/л Cd(II).

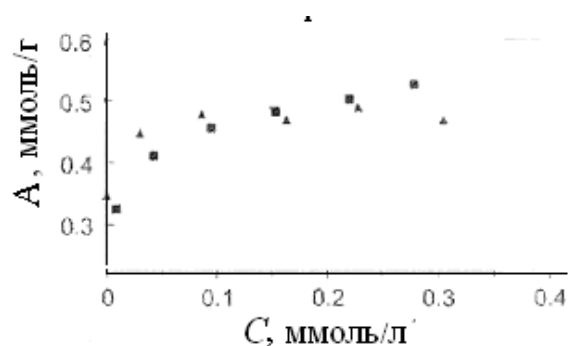


Рис. 1.1.6. Ізотерми адсорбції Cu(II) нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>: (•) – за відсутності гумінової кислоти, (■) – в присутності розчинної гумінової кислоти (10,6 мг/л) при 25 °C.

Ймовірно, адсорбція компонентів гумінової кислоти здійснюється, головним чином, порівняно слабкими силами Ван-дер-Ваальса і електростатичними силами, яким перешкоджають сильні комплексоутворюючі взаємодії між Cu(II) і аміногрупами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>.

Вплив йонів лужноземельних металів (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) (0,025-0,30 ммоль/л) на поглинання Cu(II) показаний на рис. 1.1.7. Адсорбція Cu(II) нанокompозитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> трохи зменшується з підвищенням фонових концентрацій йонів Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, що може бути обумовлене їх конкуренцією за зв'язування з аміногрупами поверхні (32).

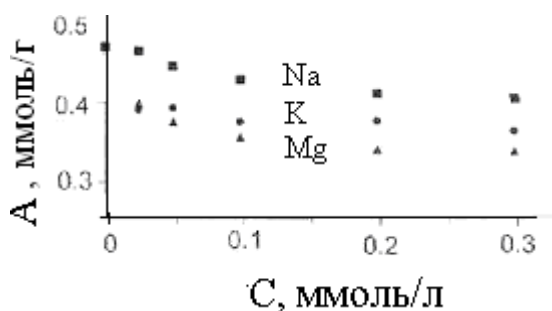


Рис. 1.1.7. Вплив електролітів на адсорбцію Cu(II) нанокompозитом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> (25 °C).

Ізотерми адсорбції йонів металів Cu(II), Pb(II) и Cd(II) на Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub> за різних температур приведені на рис. 1.1.8. Параметри адсорбції відповідали моделі Ленгмюра у відповідності з рівнянням:

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e),$$

де  $q_e$  (ммоль/г) і  $C_e$  (ммоль/л) – концентрація адсорбату на адсорбенті і у водному середовищі при адсорбційній рівновазі,  $q_m$  (ммоль/г) – ємність моношару,  $b$  (л/ммоль) – коефіцієнт спорідненості. Адсорбційна спорідненість йонів змінювалась в напрямку: Cu(II)>Pb(II)>Cd(II) (рис. 1.1.8).

Наноккомпозит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>, що зв'язаний з йонами металів, може легко вилучатись з водного розчину магнітною сепарацією, регенеруватися при обробці кислотою і успішно багаторазово використовуватися як ефективний і відновлюваний адсорбент для видалення йонів важких металів з водного середовища, зокрема, стічних вод (32).

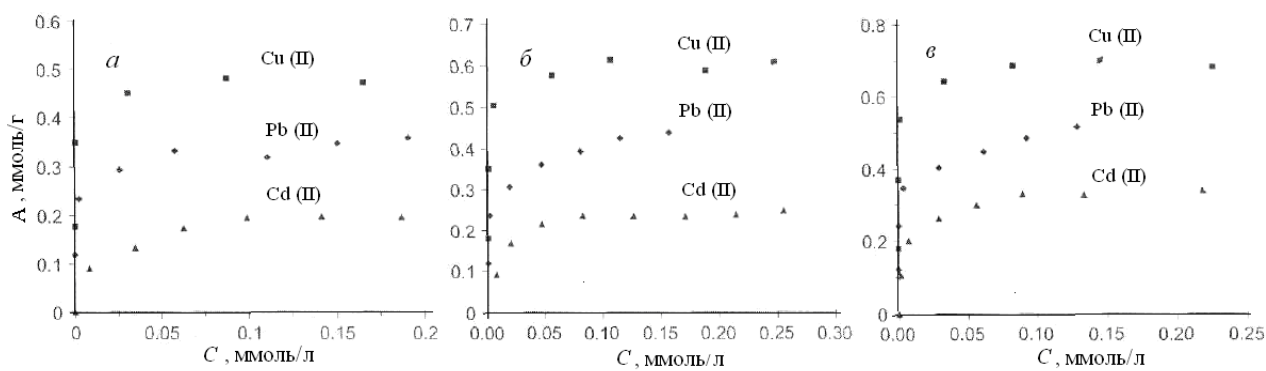


Рис. 1.1.8. Ізотерми адсорбції Cu(II), Pb(II) и Cd(II) структур Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>RNH<sub>2</sub>:  $A$  – адсорбційна ємність речовини,  $C_p$  – рівноважна концентрація адсорбованої речовини у воді при (а) 25, (б) 35, (в) 45 °C.

В роботі (33) повідомляється про розробку нових флуоресцентних функціоналізованих амінонафталімідом магнітних наноккомпозитів типу серцевина/оболонка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Їх здатність до детектування і сепарації йонів металів оцінювали методом флуорофотометрії. Встановлено, що наноккомпозити мали високу спорідненість і селективність до йонів Hg<sup>2+</sup> і CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>.

Авторами (34) синтезовано новий наносорбент складу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – поліакрилова кислота (ПАА) з подальшою аміно – функціоналізацією з використанням діетилентриаміном (DETA) за допомогою активації карбодіімідів. Просвічуюча електронна мікроскопія показала, що одержані магнітні наночастинки мали середній розмір 11 – 14 нм. Аналіз за допомогою дифракції рентгенівських променів показав, що процес модифікації не вплинув на фазу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Аміно–функціональний наносорбент Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПАА(DETA)

демонструє досить хорошу здатність до швидкої і ефективної адсорбції йонів металів і аніонів з водних розчинів через механізми обміну та комплексоутворення і застосований для адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$  та  $\text{Cr(VI)}$  з водних розчинів. Дослідження свідчать про відповідність ізотерм умовам рівняння Ленгмюра. Максимальна адсорбційна ємність становила для  $\text{Cu}^{2+}$  – 12,43 мг/г, а для  $\text{Cr(VI)}$  – 11,24 мг/г. Константи адсорбції становили 0,06 л/мг та 0,0165 л/мг відповідно.

З метою можливості очищення орної землі, землі лісу і глейового ґрунту, забруднених розчинами Цезію-137, Стронцію-85 і Європію-152, при контакті з суспензією вилужених нікелевих руд гідрометалургійного заводу авторами (35) було використано магнітний сорбент, який складався із оксидного компоненту вилужених нікелевих руд (SOR). Встановлено, що більше 60-98 % Цезію і Стронцію піддавалися обміну між ґрунтом і магнітним сорбентом і ефективно відділялися при співвідношенні мас сорбенту і ґрунту 1:5. Стронцій, що поглинувся ефективно відділявся від сорбенту, тоді як Цезій і Європій були міцніше зв'язані з SOR.

Магніточутливі адсорбенти також застосовуються для вилучення сполук Бору та Арсену. Так, новий простий метод магнітної сепарації для селективної екстракції і концентрації бору з водних розчинів розробили автори (36) для застосування в аналітичній практиці. Магнітні наночастинки, синтезовані золь-гель методом, модифікували N-метил-D-глюкаміном (NMDG). Цей метод дозволяє поєднувати простоту і селективність екстракції розчинника з легкістю сепарації магнітних наночастинок з розчину за допомогою магніту без попередньої фільтрації. Структуру приготованих часток магнітного сорбенту  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{NMDG}$  вивчали методами рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворювачем. Досліджено вплив різних параметрів на адсорбційну ємність, таких як адсорбція/десорбція Бору, концентрація магнітного сорбенту, рН, час досягнення рівноваги, тип і кількість рідкої фази. рН = 6 відповідало адсорбційній рівновазі. Десорбцію проводили із застосуванням 1,0 М  $\text{HCl}$ . Ефективність адсорбції і десорбції  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{NMDG}$  становила близько 92,5 та 99,8 %, відповідно (36).



Згідно роботи (37) адсорбція арсенатів ( $\text{As(V)}$ ) і арсенітів ( $\text{As(III)}$ ) на магнетиті - важливий технологічний процес видалення сполук Арсену з підземних вод. Зразки магнетиту взаємодіяли за відсутності світла з  $\text{As(V)}$  або  $\text{As(III)}$  в 0,01 М  $\text{NaCl}$  при 23 °С, рівновага досягалася при рН 2,5-11,5 впродовж 24 год. Адсорбція  $\text{As(V)}$  постійно знижувалася при зростанні рН від 2,5 до 11,5, тоді як адсорбція  $\text{As(III)}$  досягала максимуму при рН від 7 до 9. Рівні кількості  $\text{As(V)}$  та  $\text{As(III)}$  адсорбувалися при рН 5,6-6,8. Зразки магнетиту адсорбували більші кількості  $\text{As(III)}$ , ніж  $\text{As(V)}$ , при рН вище 6,8 (37). Також в роботі (38) автори запропонували магніточутливий сорбент для вилучення  $\text{As(V)}$  з рідких середовищ.

Методом твердофазного синтезу нанорозмірного магнетиту в порах активованого вугілля різних марок (СКН, СКС, БАУ) розроблений спосіб отримання магнітокерованих сорбентів (39). Встановлено, що формування наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  зберігало високу питому поверхню вихідного вугілля і оптимальні розміри пор. Дослідженнями адсорбції йонів міді і свинцю з розчинів показана їх перспективність для практичного використання.

На основі вуглецевих нанотрубок був виготовлений магнітний композит складу  $\text{C/Fe}_3\text{O}_4$ , що виконував роль адсорбента йонів  $\text{Ni}^{2+}$  та  $\text{Sr}^{2+}$ . Досліджено вплив рН розчину, а адсорбція  $\text{Ni}^{2+}$  краще описується рівнянням Ленгмюра, ніж  $\text{Sr}^{2+}$  (40).

## 1.2. Адсорбція дорогоцінних металів

На даному етапі становлення сучасних нанотехнологій актуальним є розвиток науково-практичного напрямку, пов'язаного з синтезом біосумісних магніточутливих нанокомпозитів різного функціонального призначення типу ядро/оболонка, в тому числі, здатних до адсорбційного зв'язування та концентрування йонів дорогоцінних металів (платини, золота тощо) з рідких середовищ. Як відомо, платина є одним із найбільш дорогоцінних металів, тому її збір і концентрування з технологічних відходів є економічно вигідним.

З цією метою авторами (41) було здійснено адсорбцію  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  та  $\text{Pt}^{4+}$  наночастинами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з розведених розчинів хлоридної кислоти. Досліджено

вплив часу контакту і концентрації йонів дорогоцінних металів та інших розчинених речовин, таких, як йони  $\text{H}^+$  та  $\text{Cl}^-$ . Встановлено, що рівновага настає через 20 хв від часу контакту розчину з адсорбентом, максимальне вилучення йонів  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  за цих умов на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  становить 0,103; 0,149 і 0,068 ммоль/г відповідно. Також було запропоновано механізм адсорбції та визначено умовні константи адсорбційної рівноваги, які для даних йонів становлять  $\log K = 1,72$ ; 1,69 і 1,84 відповідно (рис. 1.2.1). Було протестовано різні склади елюатних розчинів на відновлення  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  від наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Встановлено, що 0,5 М розчин  $\text{HNO}_3$  може елюювати всі йони металів одночасно, тоді як 1 М  $\text{NaHSO}_3$  ефективно елює йони  $\text{Rh}^{3+}$ , а 0,5 М  $\text{NaClO}_4$  – йони  $\text{Pt}^{4+}$ . Було виявлено, що при селективній адсорбції наночастинок магнетиту мають найбільшу спорідненість до йонів  $\text{Rh}^{3+}$ , ніж для  $\text{Pd}^{2+}$  та  $\text{Pt}^{4+}$ .

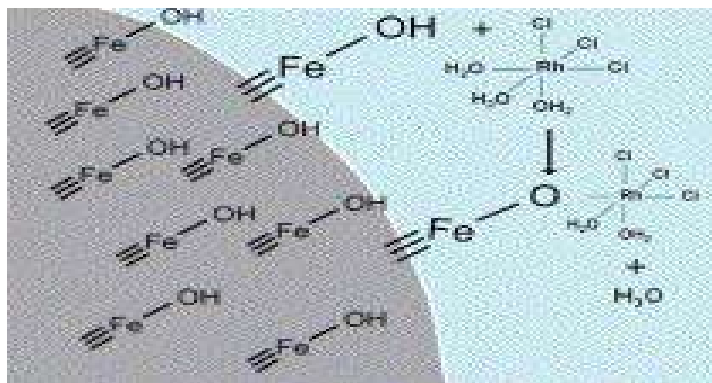


Рис. 1.2.1. Схема механізму адсорбції йонів  $\text{Rh}^{3+}$  на поверхні наночастинок магнетиту.

З метою селективного вилучення йонів  $\text{Au}^{3+}$  з розчинів авторами (42) було здійснено одностадійний біогенний синтез композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /тирси із використанням магнетиту та деревної тирси, а також одержано модифіковані композитні матеріали, в яких в якості модифікаторів було використано 3 – амінопропілтриетоксисилан та синтетичний ліганд 3,5 – динітробензоїлізотіоціанат.

Встановлено, що при модифікуванні магнітних частинок їх фізико – хімічні властивості покращились щодо селективного вилучення йонів  $\text{Au}^{3+}$  з розчинів. Адсорбційна ємність тирси, магнітної тирси та модифікованого

композитного матеріалу становить відповідно: 3,2; 16,45 та 188,68 мг/г. Вивчено моделі ізотерм і термодинамічні параметри.

З метою визначення залишкових мікрокількостей йонів золота(III) у чистій воді та стічних водах в роботі (43) авторами було використано магнітний оксид графену (MGO)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$  в якості сорбенту для поділу та концентрування із дисперсійної твердої фази шляхом мікроекстракції ультра – залишкових кількостей йонів  $\text{Au}^{3+}$  (рис. 1.2.2). Даний адсорбент було синтезовано простим одностадійним методом співосадження. Методами рентгенівської дифракції, ІЧ – Фур'є спектроскопії та скануючої електронної мікроскопії було досліджено структуру сорбенту. Йони  $\text{Au}^{3+}$  утримуються сорбентом при використанні 0,5 моль/л тіосечовини в розчині 0,1 моль/л  $\text{HCl}$  і їх було визначено методом полум'яної атомно – адсорбційної спектрометрії. Фактори, що впливають на розподіл і концентрування йонів  $\text{Au}^{3+}$  також було досліджено та оптимізовано.

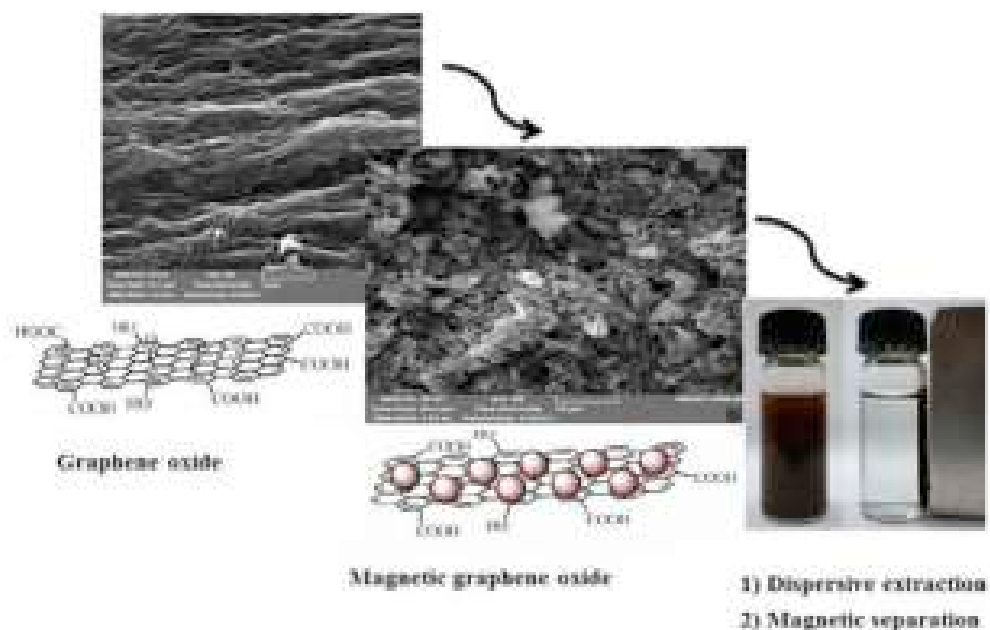


Рис. 1.2.2. Схема використання магнітного оксиду графену (MGO) в якості ефективного адсорбенту для поділу й концентрування йонів  $\text{Au}^{3+}$ .

Авторами (44) синтезовано магнітні наночастинки третього покоління  $\text{MNP-G3}$  і  $\text{MNP-G3}$  та додатково модифіковані ЕДТА ( $\text{MNP-G3-EDTA}$ ) і використано їх в якості адсорбентів для дослідження адсорбції йонів ( $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{Ag}^{+}$ ) з води.

Експерименти було проведено з використанням реакторів періодичної дії для вивчення кінетики адсорбції, ізотерми адсорбції, конкурентної адсорбції та регенерації. Авторами використано модель псевдодругого порядку, яка, на думку авторів, найбільше підходить серед інших і яка передбачає, що адсорбція благородних металів на поверхні MNP-G3 в воді визначається процесом хемосорбції. Досліджено ізотерми адсорбції за Ленгмюром, Фрейдліхом та Дубініним - Радущкевичем і показано подібність та узгодженість як лінійних, так і нелінійних аналізів. Встановлено, що йони  $\text{Pd}^{4+}$  та  $\text{Au}^{3+}$  краще адсорбуються на поверхні MNP-G3, ніж  $\text{Pd}^{2+}$  та  $\text{Ag}^+$  і процес адсорбції на даних композитах є функцією валентності. Показано, що в присутності конкуруючих йонів  $\text{Zn}^{2+}$  в розчині ефективність адсорбції всіх попередніх йонів ( $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{Ag}^+$ ) на MNP-G3 значно знизилася, проте, низька селективність даного адсорбенту по відношенню до йонів дорогоцінних металів була покращена за рахунок модифікування його поверхні ЕДТА. Регенерацію зразків та десорбцію йонів  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  і  $\text{Ag}^+$  було проведено при використанні 1,0 % розчину  $\text{HCl}$  (44).

З метою селективного вилучення йонів  $\text{Ag}^+$  з розчину авторами (45) було синтезовано нанокompозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPT}$ , який володіє суперпарамагнетизмом і має високу здатність для селективного вилучення йонів  $\text{Ag}^+$  з розчину суміші йонів металів. Одержаний нанокompозит було досліджено методами рентгенівської дифрактометрії, ІЧ – спектроскопії, просвічувальної електронної спектроскопії тощо. Композит можна використовувати багаторазово. Встановлено, що процес адсорбції йонів  $\text{Ag}^+$  з розчину відповідає моделі Ленгмюра, а кінетика адсорбції псевдодругого порядку. Максимальна ємність адсорбенту для йонів  $\text{Ag}^+$  становить 143,3 мг/г. Авторами було використано розчин суміші таких йонів:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V(III)}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ . Було встановлено, що йони  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  і  $\text{As(III)}$  володіють незначним селективним ефектом відносно йонів  $\text{Ag}^+$ , в той час, присутність йонів  $\text{Pb}^{2+}$  в розчині має значний ефект на селективне розділення йонів срібла в розчині. Показано перспективність використання  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PPT}$  в якості селективного адсорбента йонів  $\text{Ag}^+$  з розчинів, в тому числі, промислового характеру.

В роботі (46) авторами було одержано композит, що містить наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ , на які було іммобілізовано додецилсульфат 2 – меркаптобензотіазол натрію з метою одержання сорбенту методом осадження MBT/SDS-ACMNPs для визначення слідів йонів  $\text{Ag}^+$  в розчині. Йони срібла в розчині визначали методом полум'яної атомно – адсорбційної спектрометрії. Авторами розроблено оптимальні умови максимального вилучення йонів  $\text{Ag}^+$  з розчинів, зокрема, рН, об'єм проби, концентрація йонів в розчині, заважаючі йони тощо. В результаті досліджень були обраховані коефіцієнт збагачення, межа виявлення, лінійний діапазон та відносне стандартне відхилення йонів Аргентума у розчині. Було проведено визначення вмісту йонів в різних пробах води. Розроблений метод є простим, швидким і чутливим, і підходить для швидкої адсорбції  $\text{Ag}^+$  з великих об'ємів розчину зразка, зручний у користуванні. У цій роботі встановлено, що MBT/SDS-ACMNPs здатний до регенерації і може бути повторно використаний до чотирьох разів без втрати аналітичної продуктивності.

Авторами (47) було синтезовано магнітний композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (ядро – оболонка), модифікованого тіоловими групами з метою використання його в якості адсорбента йонів Ауруму з розведених розчинів. Оболонка з діоксиду кремнію на поверхні магнетиту захищає магнітне ядро адсорбенту від розчинення. Композит одержується шляхом спільного осадження при механічному перемішуванні з  $\text{SiO}_2$ , який було одержано кислотним гідролізом  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в середовищі азоту, з подальшим модифікуванням тіольними групами. Дані композити було досліджено методами ІЧ – спектроскопії, просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), енергодисперсійної спектроскопії (СЕД) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Доведено, що  $\text{SiO}_2$  і тіолові групи були успішно іммобілізовані на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  нанокompозиту з утворенням  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$  адсорбенту, який було легко відокремити від розчину за допомогою магніту, завдяки суперпарамагнетизму ядра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В результаті адсорбції йонів на поверхні адсорбента формується стабільний Au-S зв'язок між тіольною групою і йоном  $\text{Au}^{3+}$ , а тому композит може бути застосований для вилучення цих йонів з розчину. Встановлено, що ізотерми адсорбції йонів мають форму Ленгмюра, максимальна адсорбційна ємність становила 84,75 мг/г при рН

= 5. Коли початкова концентрація золота становила 5 мг/л, іони в розчині повністю адсорбувалися на  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$ , і коли концентрація йонів становила 10 мг/л, 98,8 %  $\text{Au}^{3+}$  також адсорбується. Зі збільшенням рН розчину від 3 до 7, адсорбційна здатність дещо знизилась, проте не зникла. Для регенерації зразків було використано 1 – 2 М розчин  $\text{HCl}$ .

Авторами (48) також було синтезовано магнітний композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{SH})$  (ядро – оболонка), модифікованого тіоловими групами з використанням 3 – меркаптопропілтриметоксисилану, з метою використання його в якості адсорбента йонів  $[\text{AuCl}_4]^-$  з розчинів. Наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  мають розмір 10 – 20 нм. Дані композити було досліджено методами ІЧ – спектроскопії та доведено, що  $\text{SH}$  – групи успішно приєднані до поверхні композиту і саме на них відбувається адсорбція йонів  $[\text{AuCl}_4]^-$  з розчинів (рис. 1.2.3).

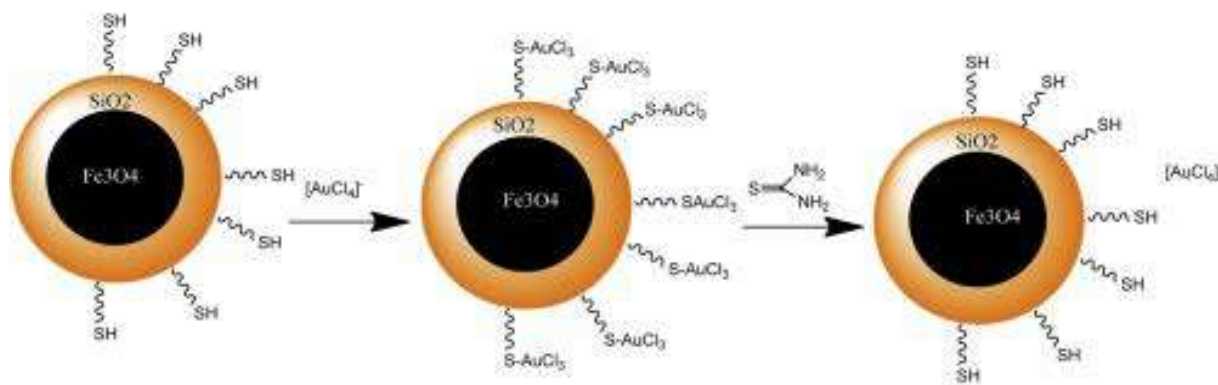


Рис. 1.2.3. Схема адсорбції йонів  $[\text{AuCl}_4]^-$  композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2(\text{SH})$  (ядро – оболонка) з подальшою регенерацією зразків за допомогою тіосечовини.

Встановлено, що ізотерми адсорбції йонів мають форму Ленгмюра, максимальне вилучення йонів настає через 30 – 40 хв, максимальна ємність адсорбенту для йонів  $[\text{AuCl}_4]^-$  становить 115 мг/г, а вільна енергія Гіббса  $\Delta G^\circ = 24,8$  кДж/моль.

Розчин тіосечовини було використано авторами для десорбції більшої частини адсорбованого  $[\text{AuCl}_4]^-$  - йону і показано, що зразки досить легко піддаються регенерації.

З метою вилучення та концентрування золота з мідного анодного шламу авторами (49) було проведено синтез наночастинок магнетиту (MNPS). Синтезований композит було досліджено методами рентгенівської дифракції

(XRD), просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) та методом вібраційної магнітометрії (VSM). Розчин тіосечовини використано авторами в якості рідини для розчинення мідного анодного шламу з вмістом золота, в результаті було одержано комплекси  $\text{Au}^{3+}$ . Потім було проведено адсорбцію комплексів на поверхні наночастинки (NPS) при певному значенні pH. При цьому електростатичне тяжіння, як стверджують автори, викликало адсорбцію йонів золота на MNPS. На останній стадії проведено відновлення золота за допомогою аміаку. Одержані результати свідчили про високу ефективність методу для вилучення Ауруму з мідного анодного шламу.

В роботі (50) було проведено загальний огляд сучасних джерел щодо сорбційних матеріалів для вилучення та концентрування Ауруму з екологічних та геологічних проб. Сорбційним матеріалам на основі магнетиту автором також було приділено увагу.

Авторами (51) було проведено синтез магнітних наночастинок хітозану, модифікованого етилендіаміном (EMCN) та адсорбцію Pt(IV) і Pd(II) з водного розчину. Трансмісійний електронний мікроскоп показав, що діаметр EMCN був від 15 до 40 нм. Досліджено, що максимальна адсорбційна ємність досягається приблизно при  $\text{pH} = 2,0$  і для Pt(IV) і Pd(II). Через малий діаметр і високу реакційну здатність поверхні, адсорбційні рівноваги для Pt(IV) і Pd(II) на EMCN досягаються дуже швидко. Максимальна адсорбційна ємність становила 171 і 138 мг/г відповідно. Показано, що сорбенти мали більшу спорідненість до Pt(IV), ніж до Pd(II). Було встановлено, що 0,4 М розчин  $\text{HNO}_3$  та 1,0 М розчин тіосечовини призводять до десорбції Pt(IV) і Pd(II) з EMCN, в той час як 5 М розчин аміаку демонстрував найвищу селективність по відношенню до йонів.

### **1.3. Адсорбція і адсорбційна іммобілізація протипухлинних препаратів**

Як зазначалось вище, проблеми створення нових поліфункціональних магніточутливих НК, що використовуються в якості адсорбентів неорганічних речовин, зокрема, йонів дорогоцінних та важких металів з розчинів, а також адсорбентів органічних речовин для біотехнологічних, промислових і екологічних потреб є актуальними. Зокрема, низка робіт (52-69) присвячена

розробці магніточутливих нанокомпозитів у якості адсорбентів барвників, нуклеотидів, білків тощо.

Проте, одним з найбільш пріоритетних напрямків сучасних досліджень є створення нанокомпозитів з багаторівневою ієрархічною архітектурою та функціями медико-біологічних нанороботів, здатних до розпізнавання мікробіологічних об'єктів у біологічних середовищах.

З цією метою досліджували можливість флуоресцентного мічення і магнітокерованої доставки лікарського препарату в пухлинні клітини в умовах *in vitro* при використанні як носій мікрочастинок наноструктурного пористого кремнію (70). Багатофункціональні мікрочастинки, що володіють люмінесцентними, магнітними і протипухлинними властивостями, були приготовані електрохімічним пороутворенням кремнію в електроліті, що містить флуоридну кислоту, після чого проводили видалення залишкових реагентів і руйнування пористого шару ультразвуком з подальшим його перетворенням в здатні до люмінесценції частинки. Люмінесцентні частинки пористого кремнію завантажували суперпарамагнітними наночастинок оксиду заліза і протипухлинним препаратом доксорубіцином. За допомогою магнітного поля робили доставку часток, що містять ліки, в пухлинні клітини людини (*HeLa*) *in vitro*. Висока концентрація часток в магнітному полі призводила до високої концентрації ліків у відповідній області чашки Петрі. Загибель клітин підтверджували використанням тесту життєздатності (Calcein AM).

Нову плазмову технологію (занурений в рідке середовище дуговий розряд) використали для синтезу вугільно-залізних магнітних наночастинок (CMNP) з бензолу або ацетонітрилу при кімнатній температурі і атмосферному тиску (71). Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що наночастинок мають сферичну форму і діаметр 40-50 нм. Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і інші аналітичні методики показали, що CMNP складаються з кластерів заліза/оксиду заліза, що рівномірно диспергують у вуглецевій структурі. Після синтезу зразки CMNP активували в три стадії: обробкою аргонною плазмою, реакцією *in situ* з етилендіаміном і активуванням субстрату глутаровим диальдегідом. Вільні молекули доксорубіцину (DOX) потім



іммобілізували на активованих поверхнях CMNP для отримання кон'югатів CMNP/DOX. Визначали ефективність завантаження доксорубіцину. Протипухлинна активність кон'югатів CMNP/DOX підтверджувалася в дослідженнях їх цитотоксичності по відношенню до пухлинних клітин.

Результати досліджень адсорбції протипухлинного препарату камптотецину (CPT) на наночастинках магнетиту наведені в роботі (72). Наночастки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  попередньо стабілізували полісахаридами (хітозан, О-карбоксиметилхітозан і N-сукциніл-О-карбоксиметилхітозан). Показано, що розмір нанокompatитів магнетит/полісахарид/CPT, а також ефективність зв'язування і вивільнення протипухлинного препарату, здатність до неспецифічного сполучення з молекулами білку (бичачим сироватковим альбуміном) залежать від структури полісахариду.

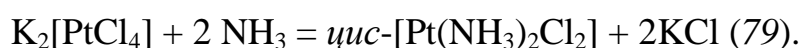
З метою створення нових форм магнітокерованих лікарських засобів для онкології вивчені процеси синтезу нанорозмірного магнетиту, хімічного модифікування його поверхні, функціоналізації нанокompatитів протипухлинними препаратами різного механізму дії, розроблені і досліджені біосумісні магнітні рідини з цитотоксичними властивостями, а також проведені тестові експерименти *in vitro*, *in vivo*, наведені в низці робіт(1, 3, 73-77). В якості вихідної речовини для хімічного конструювання нанокompatитів обраний однодоменний магнетит розміром 7 - 60 нм. У даних дослідженнях він служить магніточутливим носієм лікарських препаратів; перетворювачем енергії високочастотного магнітного поля зовнішнього джерела в теплову при створенні гіпертермічного ефекту; володіє реакційною здатністю поверхні, що дозволяє реалізувати хімічний дизайн і сконструювати необхідну архітектуру нанокompatитів з функціями медико-біологічних нанороботів.

Поверхня магнетиту була модифікована біосумісним шаром полімеру (поліакриламід, оксид кремнію) або гідроксиапатиту. Наявність шару модифікатора збільшує питому поверхню і дозволяє здійснити її хімічну функціоналізацію з метою іммобілізації хіміо-, імунотерапевтичних і діагностичних препаратів, а також сенсорів, що забезпечують розпізнавання мікробіологічних об'єктів. Для капсулювання нанокompatитів використовували

декстран, желатин, полівініловий спирт (ПВС), полівінілпіролідон (ПВП). Біофункціоналізацію нанокompозитів здійснювали адсорбційною іммобілізацією на їх поверхні цитостатиків широкого спектру дії - цисплатину і доксорубіцину, які володіють різними механізмами цитотоксичності і застосовуються практично у всіх схемах сучасної онкотерапії, а також імуноглобулінів і антитіл CD-95.

Досліджено ізотерми і кінетика процесів адсорбції цисплатину і доксорубіцину на поверхнях нанокompозитів, десорбції іммобілізованого препарату в модельне середовище, умови синтезу магнітних рідин, їх цитостатична активність *in vitro*, *in vivo* (1, 3, 73-77).

На сьогодні найширшого застосування в онкології набули протипухлинні препарати на основі цис-дихлордіамінплатини: цисплатин та його аналоги, що серійно випускаються в різних країнах у вигляді розчинів та ліофілізованих форм і застосовуються в багатьох схемах сучасної онкотерапії (17-19). Діючою речовиною цисплатину є сіль Пейроне,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , *цис*-дихлордіамінплатина (II) (18), – жовто-оранжевий порошок, важко розчинний у воді в присутності хлорид-йонів, без наявності яких відбувається гідроліз із утворенням токсичних аквакомплексів (78). Даний *цис*- комплекс платини можна одержати за схемою реакції:



Розчинність металовмісних лікарських сполук, в тому числі, платини у воді і ліпідах дуже важлива для онкотерапії, так як вона разом з іншими факторами впливає на транспорт сполуки через клітинні мембрани, його взаємодію з різними клітинними субстратами і рецепторами та подальше видалення його з організму. Тому введення препарату в організм відбувається у вигляді масляних суспензій або в розчинах диметилсульфоксиду. При цьому важливо, з якою швидкістю препарат проникає в плазму крові.

Розчинність у воді для платинових комплексів можна підвищити кількома шляхами: заміною йонів хлору на циклічні карбоксилат-іони, наприклад, малонат і його похідні, або на менш міцно зв'язані ацидоліганди ( $\text{SO}_4^{2-}$  s  $\text{NO}_3^-$  та ін.); введенням гідрофільних груп в ліганд; переходом до комплексних сполук Pt (IV) тощо (78).

Реакційна здатність комплексів визначається їх термодинамічною та кінетичною стійкістю. Особливу роль в хімії комплексів Pt(II) відіграє направлений вплив лігандів – термодинамічні *транс*- і *цис*-впливи та кінетичні *транс*- і *цис*-ефекти.

І *цис*-, і *транс*- ізомери  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  – ефективні цитостатики, при чому цитотоксичність неселективна, а протипухлинна активність – дуже селективна. Проте, у відповідних дозах *цис*- і *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  є цитостатиками, але лише *цис*-ізомер має протипухлинні властивості (78).

Кінетичні властивості пояснюють вплив аніонів X на протипухлинну активність електронейтральних комплексів *цис*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Протипухлинна активність зменшується в ряді  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{SCN}^- > \text{NO}_2^- > \text{I}^-$  і приблизно в такій же послідовності зменшується швидкість деяких реакцій нуклеофільного заміщення комплексів платини (II).

Суттєво також те, що в структурі *цис*-дихлордіамінплатини (II) є досить активні молекули аміаку, які можуть виступати як амінні ліганди.

Цисплатин — протипухлинний препарат, що містить платину, серійно випускається промисловістю у вигляді розчину. Механізм протипухлинної дії похідних платини пов'язаний зі здатністю до біфункціонального алкілювання ланцюгів ДНК, що веде до подальшого пригнічення біосинтезу нуклеїнових кислот і апоптозу клітин. Цисплатин погано проникає через гематоенцефалічний бар'єр, швидко перетворюється без участі ферментів у неактивні метаболіти. Як зазначають автори (18), зв'язування з білками (у вигляді метаболітів) становить 90%.

Наявність прямого зв'язку між протипухлинною активністю і здатністю *цис*-дихлордіамінплатини (II) знижувати електропровідність електроліту дозволяє припустити, що асоціація активних *цис*-ізомерів з іонами хлору сприяє збереженню його в неклітинній рідині, де концентрація йонів хлору велика, і доставці його в незмінному вигляді до місця реакції з ДНК пухлинної клітини.

Важливо зазначити, що побічними ефектами терапії препаратами *цис*-дихлордіамінплатини (II) є виникнення токсико-алергічних реакцій організму. Тому, пошук шляхів адсорбційного вилучення йонів платини з метою

детоксикації організму та утилізації лікарських засобів, що втратили придатність, є особливо актуальним.

Дослідження, направлені на розробку магнітокерованих лікарських препаратів хіміотерапевтичної, діагностичної та гіпертермічної дії сьогодні широко ведуться в розвинених країнах світу.

Відмітимо, що спосіб адсорбційної іммобілізації *цис*-дихлордіамінплатини (II), в тому числі і у формі лікарського препарату цисплатин, на поверхні магніточутливих носіїв з модифікованою на поверхні та поліфункціональних нанокompозитів з метою створення нових форм онкологічних лікарських засобів цитотоксичного механізму дії описано в роботах (17-19, 80). Однак, завдання постановки цілеспрямованих досліджень, присвячених розробці новітніх магніточутливих медико-біологічних адсорбентів для вилучення біологічно активних комплексів платини та детоксикації організму, як свідчать літературні дані, залишається актуальним як з наукової, так і прикладної точок зору.

Препарати платини, зокрема, цисплатин, який містить *цис*-дихлордіамінплатину (II), можуть потрапляти до стічних вод шляхом природного виведення їх з організму хворого. Так, в роботі (81) авторами проведено виміри в стічних водах онкологічного відділення британської лікарні (Деліфорд, Прімут) загального вмісту платини, що входить до цитотоксичних протиракових препаратів, які використовуються (цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин). Встановлено, що концентрації платини варіюють від 0,02 – до 140 мкг/л в онкологічному стоці та 0,03 – 100 мкг/л в стічному колодязі протягом трьох тижнів хіміотерапії пацієнтів. З'ясовано, що близько 22% від загальної кількості Pt викидається в навколишнє середовище лікарнею.

Авторами (82) досліджено адсорбцію протипухлинних препаратів на основі платини на необробленому та хімічно модифікованому осаді у річковій воді з низькою солоністю. Встановлено, що ізотерми адсорбції в усіх випадках були лінійними, а коефіцієнти розподілу коливалися в межах 102 – 103 мл/г. В цілому, адсорбція зменшувалася в наступному порядку: цисплатин –

карбоплатин – оксаліплатин в річковій воді та гирлових водах, проте, адсорбція в річкових водах мала більше значення.

Дисертаційна робота (83) присвячена синтезу та властивостям поліфункціональних магніточутливих нанокompatитів. Зокрема, золь-гель методом одержано магніточутливі нанокompatити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Вивчено процеси гідролізу модифікаторів та їх перетворення на поверхні магнетиту при нагріванні. Показано, що модифікування поверхні частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  шаром  $\text{SiO}_2$  і  $\text{TiO}_2$  сприяє підвищенню термостабільності нанокompatитів (по відношенню до властивостей магнетиту). Розроблено методику модифікації поверхні нанорозмірного магнетиту поліакриламідом (ПАА) полімеризацією в плазмі високочастотного (ВЧ) розряду. Проведено хімічну модифікацію поверхні нанорозмірного магнетиту рідинно-фазовим способом –  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом ( $\gamma$ -АПТЕС) у толуолі та комплексно досліджено властивості щепленого шару. Вивчено адсорбцію координаційної сполуки *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхні магнетиту, модифікованого поліакриламідом, та динаміку її вивільнення з поверхні магніточутливого нанокompatиту в модельне середовище.

Адсорбцію платидіама з водних розчинів протягом 20 год в динамічному режимі на поверхні нанокompatиту магнетит-поліакриламід вивчали в роботі (83) та вказується на сумісну адсорбцію розчинника та розчиненої речовини. Досліджено також адсорбцію цисплатину на новому композиті, а отримані дані свідчать про перспективність використання магнітокерованих нанокompatитів для вирішення ряду актуальних медичних та біологічних задач.

Так, дисертаційна робота (17) присвячена хімічному конструюванню наноструктур з функціями медико-біологічних нанороботів. В роботі відпрацьовано етапи хімічної функціоналізації поверхні нанокompatиту магнетит/мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота орто-тіокарбораном за реакцією тіол-дисульфідного обміну. Здійснено хімічну іммобілізацію імуноглобуліну на поверхні нанокompatиту магнетит/мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота за допомогою крослінкера sulfo-SMCC. Проведено синтез магніточутливих нанокompatитів, до складу яких входить *цис*-

діамінодихлорплатина (II):  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}/\text{ЦП}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}/\text{ЦП}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}/\text{ЦП}$ , а також наноккомпозити складу магнетит/гідроксиапатит, магнетит/ поліакриламід, магнетит/ $\gamma$ -амінопропілсілоксан з адсорбованою  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  та кон'юговані моноклональним антитілом CD 95.

В роботах (5, 16, 84-86) синтезовані магніточутливі НК на основі однодоменного магнетиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ . Вивчено розподіл наночастинок магнетиту за розмірами в ансамблі і їх магнітні властивості. Показано, що крива намагнічування магнітної рідини має форму, характерну для суперпарамагнетиків, а розрахунки в рамках теорії парамагнетизму Ланжевена задовільно узгоджується з експериментальними результатами (5). Досліджено адсорбційні властивості НК щодо комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II). Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) в перерахунку на йони  $\text{Pt}^{2+}$ . Встановлено, що найбільш адсорбційні параметри спостерігались у НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{поліакриламід}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-амінопропілсілоксан}$  (109,5 мг/г та 84,0 мг/г відповідно). Показана перспективність досліджених наноструктур для медико – біологічних та технічних використань в якості адсорбентів *цис*-дихлордіамінплатини (II).

Авторами (87) досліджено адсорбцію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) нанорозмірним пірогенним кремнеземом та НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ . Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції в перерахунку на катіони  $\text{Pt}^{2+}$ . Показано перспективність використання нанорозмірного кремнезему і його модифікованих форм для створення магніточутливих адсорбентів комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II), зокрема, медико-біологічного призначення.

В роботі (88) досліджено адсорбційні властивості наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  і  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  щодо комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II). Встановлено вплив хімічної природи поверхні наноструктур на їх адсорбційні властивості. Вивчено ізотерми та кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) в перерахунку на йони  $\text{Pt}^{2+}$ . Результати досліджень можуть бути використані при створенні адсорбентів медично-біологічного і технічного призначення, зокрема, для вилучення малих концентрацій комплексів  $\text{Pt}^{2+}$ .

Авторами (89) проведено синтез ядро – оболонка мезопористих нанокompозитів на основі магнетиту з метою одержання магніточутливих нанокompозитів з функціями нанороботів. Успішне осадження органо – неорганічного шару на основі мезопористого кремнезему на суперпарамагнітне ядро наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  авторами було досліджено методами РФС, ІЧ – Фур'є спектроскопії та твердотільних методик ЯМР. Отримані нанокompозити мають високу йонів у воді та середні розміри частинок 85 нм. Карбоксидні групи органічної частини нанокompозиту слугували ефективними якірними групами для іммобілізації протиракового препарату цисплатин та його уповільненого вивільнення (рис. 1.3.1). Нанокompозити можуть не тільки ефективно транспортувати інкапсульований цисплатин в ракові клітини, але і опосередковують його уповільнене вивільнення в ендосоми або лізосоми, що призводить до підвищення ефективності протипухлинної дії проти обох A549 і MCF-7 клітинних ліній.

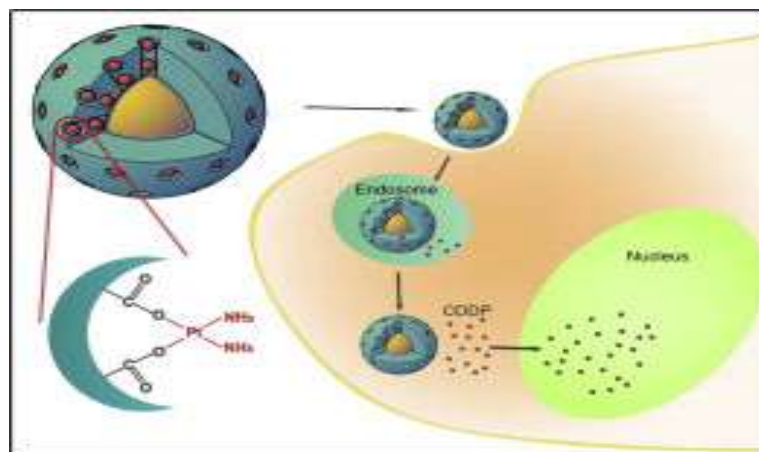


Рис.1.3.1. Схема транспортування інкапсульованого цисплатину в ракові клітини.

Авторами (90) було одержано колоїдно стабільні поверхнево – модифіковані наночастинок на основі ферум оксиду. Спочатку було одержано методом співосадження солей  $\text{Fe(II)}$  та  $\text{Fe(III)}$  магнетит, який в подальшому піддали окисненню гіпохлоритом натрію з метою одержання  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , який було модифіковано полі-(N,N-диметілакриламід-СО-акриловою кислотою). Одержані нанокompозити досліджено методами ПЕМ, елементного аналізу, динамічного розсіювання світла (DLS) та виміряно дзета – потенціал. Ефективність

суперпарамагнітних наночастинок визначали при окисненні ліпідів в крові та білків в сироватці крові за допомогою 2 – тіобарбітурової кислоти і флуорофлору ThioGlo. Авторами проведено порівняльну активність синтезованого композиту та препарату цисплатин щодо карциноми Льюїса на самцях мишей лінії C57BL / 6. Розмір пухлини вимірювали і визначали кількість метастазів в легенях. Встановлено перспективність використання одержаних нанокompозитів в якості ефективних протипухлинних препаратів.

Низка робіт (8,18, 91-98) присвячена сучасному огляду літератури щодо синтезу магніточутливих нанокompозитів медико – біологічного призначення, нанороботів для онкологічної та нейтронзахватної терапії, за допомогою яких проведено іммобілізацію *цис*-дихлордіамінплатини (II) та препарату цисплатин, а також досліджено їх дію на ракові клітини різного типу.

Дослідження (99) присвячені розробленій новій методиці синтезу нанокompозиту на основі магнетиту, модифікованого діоксидом титану, дослідженню їх властивостей. Як модифікуючий реагент застосовано *n*-бутилортотитанат, перетворення на поверхні складаються з наступних процесів: гідроліз *n*-бутилортотитанату, подальша конденсація продуктів гідролізу з утворенням полімера та руйнування полімеру при підвищенні температури з утворенням аморфного  $\text{TiO}_2$ . Структуру нанокompозитів вивчали за допомогою рентгеноструктурного аналізу, вивчені магнітні властивості. Запропоновано застосування матеріалів в якості основи для нанесення ліків, в тому числі, тих, які використовуються в онкології.

#### **1.4. $\text{SiO}_2$ – вмісні магнітні адсорбенти**

Одним із основних речовин, що використовується як модифікатор магнетиту, а також як основа для одержання магніточутливих композитів, яка описана в літературі, є силіцій діоксид.

Нові магнітні наночастинок ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) із структурою типу серцевина/оболонка і суперпарамагнітними властивостями, модифіковані сурфактантами, були успішно синтезовані (100) і застосовувалися в якості ефективного адсорбенту для концентрації деяких типових сполук фенолу



(бісфенол А), 4-tert-октилфенол і 4-п-нонілфенол із зразків води довкілля. В порівнянні з чистими магнітними частинками, тонкий і щільний шар кремнезему повинен захищати серцевину оксиду заліза від дії кислотних середовищ. Для посилення адсорбційних властивостей по відношенню до органічних сполук, додавали хлорид цетилпіридинію або бромід цетилтриметиламонію, які адсорбувалися на поверхні наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  і утворювали змішані геміміцели.

Розроблена методика синтезу нанокompозиту типу магнетит/кремнезем, модифікованого хлордиметил – п - октадецилсиланом з функціоналізацією по атомах Карбону C18, що використовується як сорбент для визначення метилпреднізолону в плазмі крові щурів методом високочутливої рідинної хроматографії (101). Отримані частки мали діаметр 320 нм, мали високу питому площу поверхні і сильні магнітні властивості. Гідрофобна взаємодія октадецильних груп  $[\text{Si}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3]$  сприяє ефективній екстракції і концентруванні магнітних наночастинок в зразках.

Магнетит-кремнеземні нанокompозити типу серцевина ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) – оболонка ( $\text{SiO}_2$ ), які потенційно можуть застосовуватися у біомедицині, зазвичай готуються на основі відомого процесу Штебера (Stöber process), суть якого полягає в гідролізі і поліконденсації тетраетоксисилану в лужному середовищі, розчинником в якому є етанол (102). Однак, в процесі нанесення оболонки кремнезему відбувається флокуляція наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , що обмежує кількість магніто-кремнеземних частинок, що отримуються в реакції Штебера. Тому замість наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в процесі Штебера використали наночастинки поліметилметакрилату (PMMA)/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Попереднє покриття частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  полімером PMMA запобігало агрегації магнітних наночастинок, що зазвичай відбувається при підвищенні іонної сили в процесі гідролізу тетраетоксисилану. Результати показують, що критична концентрація магнітних наночастинок може підвищуватися від 12 мг/л для наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  до 3 г/л для наночастинок PMMA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в ході процесу Штебера. Перед нанесенням оболонки кремнезему поверхня наночастинок PMMA/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  має бути модифікована карбоксильними групами, в процесі гідролізу груп  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$  в розчині  $\text{CH}_3\text{OH}$  та  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Карбоксильні групи, прищені на поверхні наночастинок PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, далі вступають в реакцію з силанольними групами кремнієвої кислоти (103).

Композитні частинки типу кремнезем/поліметилметакрилат/магнетит [SiO<sub>2</sub>/(PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)] були приготовані з використанням ліноленової кислоти (замість олеїнової кислоти) для модифікування наночастинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в процесі полімеризації мікроемульсії (104). Ліноленова кислота має три ненасичені подвійні зв'язки, через які вона може легше полімеризуватися, ніж олеїнова кислота. Розміри наночастинок із структурою серцевина/оболонка були в діапазоні від 300 до 600 нм. Наночастинки мали сферичну форму, магнітні виміри свідчили про їх суперпарамагнітні властивості.

Нові нанокompозити на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> одержані також в роботах (105, 106), досліджено властивості цих матеріалів. Так, в роботі (106) для модифікування магнетиту використовували тетраетоксисилан (ТЕОС). Модифікування відбувалося в декілька стадій, а в основі перетворень ТЕОС на поверхні лежить реакція гідролізу ТЕОС та подальшої конденсації продуктів гідролізу. Зазначається, що структура кінцевих продуктів полімеризації залежить від умов проведення синтезу: t<sup>0</sup>C, рН, каталізатора, умов перемішування. Питома поверхня модифікованого композиту (130 м<sup>2</sup>/г) більша в порівнянні із немодифікованим магнетитом (99 м<sup>2</sup>/г). Одержано спектри порошків магнетиту та нових нанокompозитів. Досліджена термічна стійкість та магнітні властивості нових матеріалів.

Авторами (107) розроблений метод синтезу нанорозмірних магнітних композитів складу Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/(SiO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>[NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>]<sub>y</sub> з різним ваговим співвідношенням SiO<sub>2</sub>: NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>. Досліджені будова, текстура, морфологія та магнітні властивості одержаних матеріалів. Питома поверхня композитів знаходиться в межах 21–27 м<sup>2</sup>/г, об'єм пор становить 0,03–0,04 см<sup>3</sup>/г.

### **1.5. Магніточутливі нанокompозити на основі нанотрубок**

Значна кількість досліджень присвячена магнітним наноматеріалам на основі вуглецевих нанотрубок. З метою створення магнітних сорбентів для видалення неорганічних і органічних забрудників з водних розчинів, вкриті β-

циклодекстрином ( $\beta$  – CD) композити типу багатостінні вуглецеві нанотрубки/оксид заліза (MWCNT/оксид заліза/CD) були синтезовані методом плазмового щеплення (108). Методами інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгенівської порошкової дифракції і термогравіметричного аналізу показано, що  $\beta$  – CD був прищеплений на композиті MWCNT/оксид заліза. Таке модифікування сприяло збільшенню адсорбційної ємності композитів MWCNT/оксид заліза завдяки високій здатності численних гідроксильних груп і внутрішніх гідрофобних порожнин  $\beta$  – CD до формування комплексів з іонами металів і органічними забрудниками. Нанокompозити MWCNT/оксид заліза/CD можна відокремити від розчину шляхом магнітної сепарації. Адсорбція Pb(II) на MWCNT/оксид заліза/CD залежала від pH, в той же час, для адсорбції 1-нафтолу значення pH не залежало. Отримані результати показують, що магнітний композит MWCNT/оксид заліза/CD – ефективний адсорбент для концентрації і сепарації неорганічних і органічних забрудників з водних розчинів.

В роботі (109) запропоновано новий нанокompозит шляхом впровадження в вуглецеві нанотрубки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який має добрі адсорбційні властивості щодо ряду органічних речовин.

Наночастинки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вводили у багатостінні вуглецеві нанотрубки хімічним рідкофазним методом (109). Отримані магнітні нанокompозити досліджували в якості адсорбенту для виділення модельних забруднюючих барвників з води. При адсорбції метиленового блакитного і нейтрального червоного рівновага досягалася впродовж 60 хв і адсорбційна ємність складала 42,3 і 77,5 мг/г, відповідно. Можливість маніпуляції нанотрубками за допомогою магнітного поля дозволяла видалення органічних барвників із забрудненої води.

Магнітні наночастки отримували на багатостінних вуглецевих нанотрубках *in situ* в середовищі етиленгліколю при високотемпературному розкладанні магнітного попередника заліза(III) (110). Вивчали адсорбцію лінійних алкілбензолсульфонатів за допомогою синтезованих нанокompозитів. Після сепарації і концентрації гомологів лінійних алкілбензолсульфонатів на багатостінних вуглецевих нанотрубках при pH 7,0 проводили вилучення

адсорбату з адсорбенту в процесі обробки ультразвуком. Магнітні багатостінні вуглецеві нанотрубки виділяли з водної фази при накладанні зовнішнього магнітного поля і промивали ультрачистою водою для повторного використання.

Наночастинки оксиду заліза синтезували на нанотрубках галуазиту (HNT) з метою отримання магнітного нанокompозитного сорбенту  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  (111). Нанокompозити  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  досліджували методами просвічувальної електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетворенням, рентгенівської дифракції і термогравіметричного аналізу. Встановлено, що кількість компонента HNT складала близько 50,5 % (мас.) від  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$ . Вивчення магнітних властивостей показало, що композити  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  були суперпарамагнітними, намагніченість насичення складала  $27,91 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ . Досліджували адсорбцію трьох барвників: метиленового блакитного, нейтрального червоного і метилоранжа. Адсорбційна ємність метиленового блакитного становить  $17,5 \text{ мг/г}$ , а нейтрального червоного –  $12,5 \text{ мг/г}$ . Адсорбція метиленового блакитного на  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  відбувалася краще, ніж нейтрального червоного, тоді як адсорбція метилоранжа була дуже слабкою (рис. 1.5.1). Адсорбент  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  легко відділявся від водного розчину в магнітному полі.

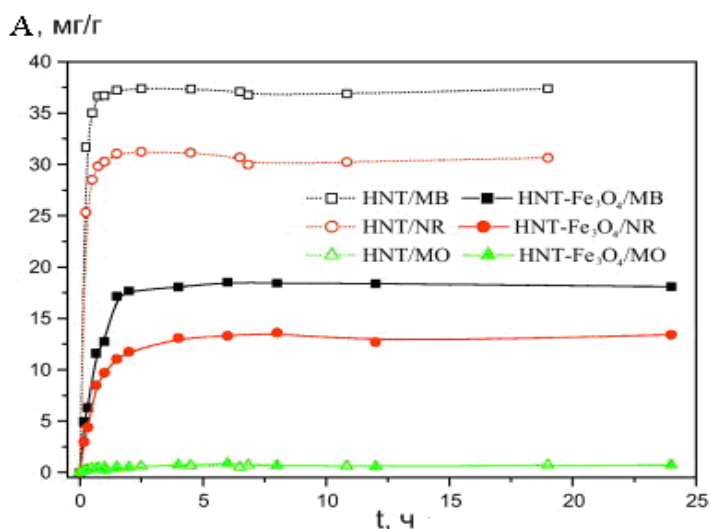


Рис. 1.5.1. Залежність адсорбції метиленового блакитного (MB), нейтрального червоного (NR) і метилоранжу (MO) на  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  і HNT від часу контакту. Вихідна концентрація барвників:  $0,1 \text{ ммоль/л}$  (MB –  $37,4$ ; NR –  $28,9$ ; MO –  $32,7 \text{ мг/л}$ ), HNT –  $1 \text{ г/л}$  і  $\text{HNT/Fe}_3\text{O}_4$  –  $2 \text{ г/л}$ .

## 1.6. Біосорбенти

Клітини мікроорганізмів, у вільному вигляді або іммобілізовані, можуть використовуватися для концентрування або видалення йонів металів, органічних і неорганічних ксенобіотиків або біологічно активних сполук. Модифікування цих клітин магнітними наночастинками дозволяє отримувати магнітні адсорбенти для очищення рідких середовищ, наприклад суспензій, при накладенні зовнішнього магнітного поля.

Магнітне модифікування клітин мікроорганізмів виробляли з використанням відповідної магнітної рідини (112). У найпростішому випадку, стабілізовану хлоридною кислотою магнітну рідину змішували з суспензією клітин пекарських або пивних дріжджів в ацетатному буфері (pH 4,6). Через короткий проміжок часу магнітні наночастинки осідали на клітинній поверхні. Після промивання магнітно-модифіковані клітини нагрівали на киплячій водяній бані, що призводило до загибелі клітин і утворення стабільного адсорбенту.

Біoadсорбенти виготовляли також на основі висушених клітин кормових дріжджів *Kluyveromyces fragilis* і *Chlorella vulgaris* (113). Клітинну суспензію ретельно обробляли кілька разів розчином 0,1 М оцтової кислоти для видалення основної частини розчинних макромолекул. Після промивання і суспендування клітин в розчині оцтової кислоти додавали стабілізовану хлоридною кислотою магнітну рідину, в результаті отримували магнітно-модифіковані клітини мікроорганізмів.

В (113) для приготування магнітно-модифікованих дріжджових клітин висушені клітини *Kluyveromyces fragilis* промивали 6-8 разів надлишком 0,1 М оцтової кислоти. Потім 1 мл ферорідини додавали до 3 мл суспензії промитих клітин в оцтовій кислоті (1 + 3, за об'ємом) і перемішували при кімнатній температурі протягом 1 години. Частину, що залишилася ферорідини видаляли промиванням 0,1 М розчином оцтової кислоти, потім промиванням водою до отримання прозорої надосадової рідини; проводили магнітну сепарацію модифікованих клітин. Отриманий магнітний адсорбент зберігали в водній суспензії при 4 °C. Суха вага 1 мл осаджених магнітно-модифікованих дріжджових клітин становить 155,4 мг.

Магнітно-модифіковані клітини досліджували магнітними і мікроскопічними методами. На клітинній поверхні присутні ізольовані магнітні наночастинки і агрегати частинок. Отриманий матеріал володіє суперпарамагнітними властивостями за кімнатної температури з переходом в блокований стан при  $T_B \sim 180$  К і напруженості магнітного поля  $H = 50$  Е.

Адсорбцію барвників (кристалічний фіолетовий, амідний чорний 10В, конго червоний, сатурн блакитний LBRR, бісмарк коричневий, акридиноранж і сафранін О) магнітно-модифікованими дріжджовими клітинами *Kluyveromyces fragilis* вивчали в (113). Ізотерми адсорбції відповідають моделі Ленгмюра (рис. 1.6.1).

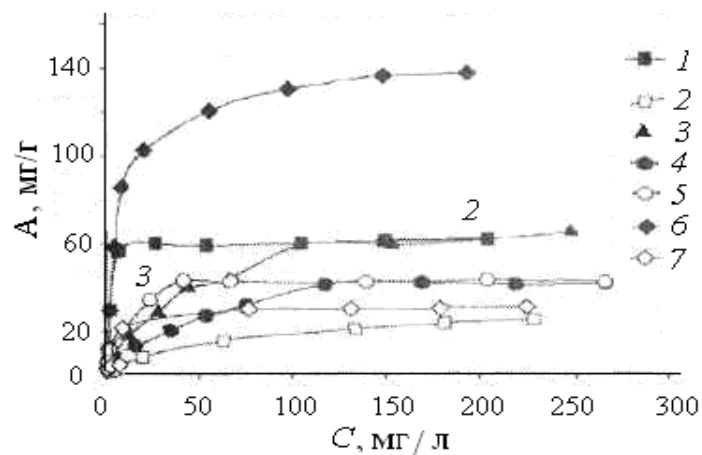


Рис. 1.6.1. Ізотерми адсорбції барвників при використанні в якості адсорбенту магнітно – модифікованих клітин харчових дріжджів:  $C_e$ ,  $q_e$  – рівноважна концентрація не адсорбованого (вільного) барвнику в рідкій фазі і адсорбованого барвника в твердій фазі, відповідно; 1 – акридиновий оранжевий; 2 – амідний чорний 10В; 3 – бісмарк коричневий; 4 – конго червоний; 5 – кристалічний фіолетовий; 6 – сафранін О; 7 – сатурн блакитний LBRR.

Виділення клітин мікроорганізмів з суспензії проводили автори (114). Прикріплення субмікронних частинок магеміту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) на дріжджових клітинах відбувалося незалежно від рН розчину і поверхневого заряду і було в значній мірі оборотним. Також для захоплення бактеріальних клітин використовували мікрочастинки магнетиту; максимальна адсорбція клітин спостерігається в діапазоні рН 3-6 за відсутності кальцію і магнію, цей діапазон збільшується до рН 10 в присутності йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ .

Ковалентне приєднання клітин мікроорганізмів до магнітного носія здійснюють або через реакційно здатні групи на матриці, або при використанні різних сполук (аміносилани, карбодіімід, глутаральдегід), за допомогою яких вводиться специфічна хімічна група на поверхню носія, яка забезпечує взаємодію з активними групами на клітинній поверхні. Таким чином здійснюється іммобілізація цілих клітин або клітинних стінок.

Клітинні стінки мікроорганізмів містять вільні аміно- і / або карбоксильні групи, які порівняно легко сполучаються поперечними зв'язками за допомогою бі- або мультифункціональних реагентів, таких як глутаральдегід або диізоціанат толуолу. Процес поперечного сполучення клітин зазвичай відбувається в присутності інертних білків, таких як желатин, альбумін, сирий яєчний курячий білок і колаген. Клітини мікроорганізмів також можуть бути іммобілізовані іонним поперечним сполученням через механізм флокуляції при додаванні поліелектролітів. Якщо в процесі поперечного сполучення при цьому використовуються магнітні частинки, то можуть бути приготовані магнітні похідні клітин або клітинних стінок (114).

Магнетизовану біомасу пекарських дріжджів (MB) отримували сполученням дріжджових клітин з наночастинками магнетиту при використанні реагенту поперечного сполучення - глутаральдегіду (115). MB використовували для біосорбції метилового фіолетового (MV) і легко відновлювали при накладенні магнітного поля. Механізм біосорбції магнетизованої біомаси вивчали методами просвічуючої електронної мікроскопії, рентгенівської дифракції (рис. 1.6.2), інфрачервоної Фур'є-спектроскопії, вимірювання дзета-потенціалу (рис. 1.6.3) і потенціометричного титрування.

Результати дослідження (115) показали, що наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  мають сферичну і гранулярну форму і розподіляються на поверхні дріжджової біомаси. Карбоксильні, гідроксильні та аміногрупи на поверхні MB можуть бути відповідальні за біосорбції MV.

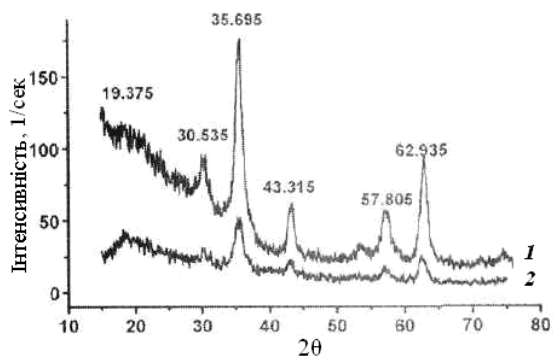


Рис. 1.6.2. Спектри рентгенівської дифракції (1) наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> і (2) магнетизованої біомаси пекарських дріжджів.

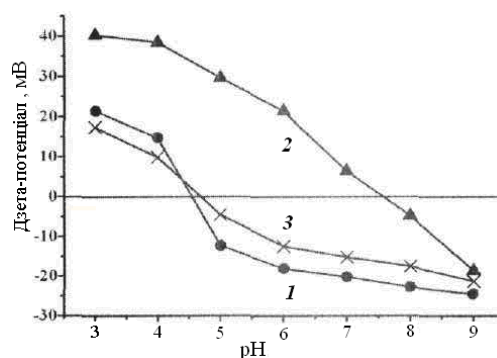


Рис. 1.6.3. Дзета-потенціали (1) біомаси пекарських дріжджів (2,15 г/л), (2) наночастинок Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,35 г/л) і (3) магнетизованої біомаси дріжджів (3,5 г/л); час контакту – 30 хв; рН 3-9.

Визначено оптимальні умови біосорбції: рН 6,0 (рис. 1.6.4), концентрація MV 300 мг/л і час контакту 30 хв (рис. 1.6.5). Ємність біосорбції при оптимальних умовах становить 60,84 мг/г.

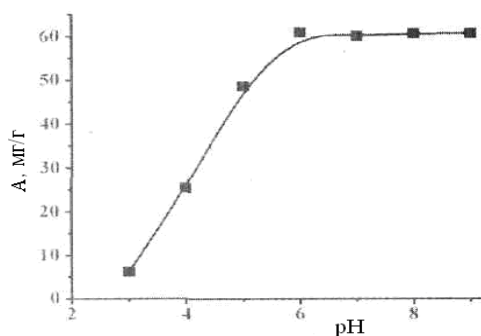


Рис. 1.6.4. Вплив рН на біосорбцію метилового фіолетового: рН 3-9; початкова концентрація барвника – 300 мг/л; час контакту – 30 хв; концентрація біосорбенту – 3,5 г/л; температура – 25 °С.

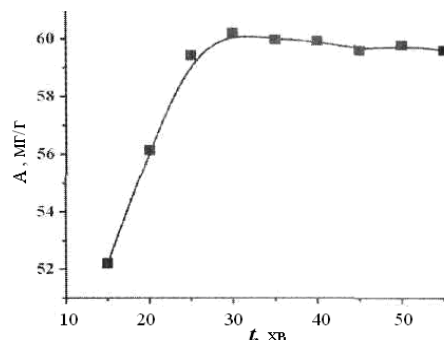


Рис. 1.6.5. Вплив часу контакту на біосорбцію метилового фіолетового: рН 6; початкова концентрація барвнику – 300 мг/л; концентрація біосорбенту – 3,5 г/л; температура – 25 °С.



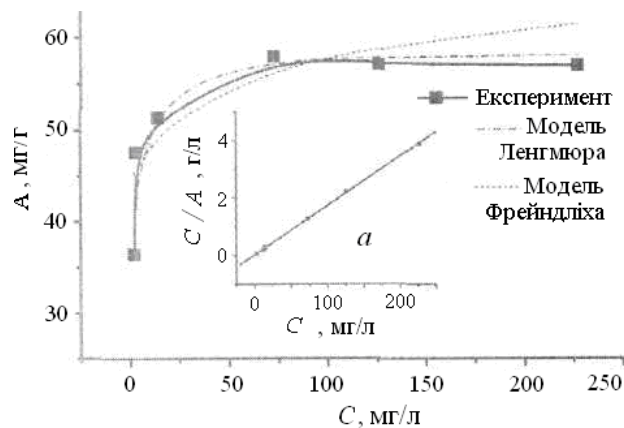


Рис. 1.6.6. Ізотерми Ленгмюра і Фрейндліха: початкова концентрація метилового фіолетового – 150-500 мг/л; рН 6; час контакту – 30 хв; концентрація біосорбенту – 3,5 г/л; температура – 25 °С.

Процес біосорбції відповідає кінетичній моделі псевдо-другого порядку і рівнянню ізотерми Ленгмюра (рис. 1.6.6). Розрахунки термодинамічних параметрів  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  і  $\Delta S^\circ$  показують, що адсорбція була можливою, спонтанною і ендотермічною (115).

На рис. 1.6.7 представлена залежність ефективності біосорбції  $\text{Cu}^{2+}$  дріжджовою біомасою від рН (115). Зменшення адсорбції йонів міді відбувається при зниженні рН, що пояснюється протонуванням функціональних груп, які можуть координуватися з йонами важких металів. Крім того, йони  $\text{H}^+$  конкурують з йонами міді за сполученням з функціональними групами поверхні при низьких значеннях рН. Однак ємність біосорбції повинна зменшуватися при рН вище 5, що пояснюється утворенням розчинних гідроксокомплексів йонів міді ( $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$  і  $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ ) і їх конкуренцією за сполучення з активними ділянками поверхні. Таким чином, значення рН впливає не тільки на розподіл йонів в розчині, а й на властивості поверхні біомаси.

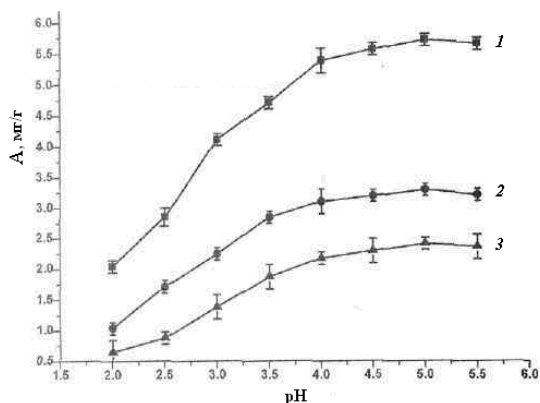


Рис. 1.6.7. Вплив рН на біосорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  біомасою (1) пекарських дріжджів, оброблених  $\text{NaOH}$ , (2) оброблених етанолом, (3) необроблених клітин: концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  – 25 мг/л; концентрація біомаси – 1 г/л; час контакту – 20 хв; температура реакції –  $25 \pm 1$  °C.

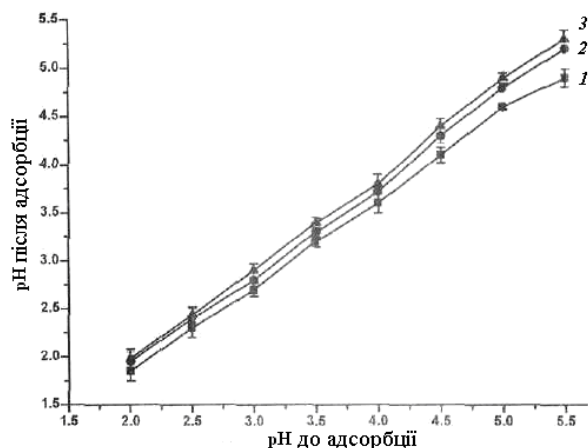
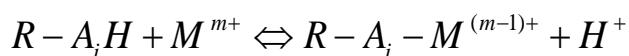


Рис. 1.6.8. Значення рН суспензії до і після біосорбції  $\text{Cu}^{2+}$  біомасою (1) пекарських дріжджів, оброблених  $\text{NaOH}$ , (2) оброблених етанолом, (3) необроблених клітин: концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  – 25 мг/л; концентрація біомаси – 1 г/л; час контакту – 20 хв; температура реакції –  $25 \pm 1$  °C.

На рис. 1.6.8 показано зміна рН до і після біосорбції йонів міді. Зменшення рН після адсорбції пояснюється координацією між  $\text{Cu}^{2+}$  і органічними функціональними групами на поверхні біомаси, такими як аміно-, гідроксильні, карбоксильні, фосфорильні і ін., що містять атоми Гідрогену і вступають в реакцію обміну с розчином:



Зміна рН в процесі біосорбції дріжджовою біомасою відбувається в напрямку: чисті дріжджі < оброблені етанолом < оброблені  $\text{NaOH}$ . Показано, що обробка дріжджів етанолом і  $\text{NaOH}$  призводить до підвищення ємності біосорбції йонів міді, кадмію і свинцю, в порівнянні з необробленою дріжджовою біомасою. Обробка етанолом призводить денатурацію білків біомаси і руйнування клітинних стінок. В результаті відбувається підвищення проникності і доступу до внутрішньої структури клітин, більша кількість органічних функціональних груп стають відкритими для адсорбції.  $\text{NaOH}$  руйнує

зовнішній структурний шар клітинної стінки (полісахариди), підвищуючи кількість доступних для адсорбції амінокислотних залишків поліпептидного ланцюга клітинної стінки. Аміно-, карбоксильні групи, N і O пептидного зв'язку в структурі білків мікроорганізмів стають доступними для утворення координаційного зв'язку з йонами металів. Оскільки загальна концентрація карбоксильних і аміногруп вище для дріжджів, оброблених NaOH, в порівнянні з обробленими етанолом, для перших спостерігаються більш високі значення вільної енергії (G), питомої поверхні і ємності адсорбції йонів міді при однакових умовах. Дзета-потенціал для трьох дріжджових біомас відповідає негативному заряду, який змінюється в процесі адсорбції згідно рис. 1.6.9 (115).

Інший спосіб підвищення кількості доступних для адсорбції функціональних груп, таких як карбоксильні і аміногрупи, полягає в хімічній обробці дріжджової біомаси, сполученої через глутаральдегід з магнетитом, диангідридів етилендіамінтетраоцтової кислоти (EDTAD) (116). Встановлено, що повторні процедури заморожування-висушування у вакуумі і розчинення полісахаридного шару дріжджової клітинної стінки (манан) при обробці диметилформамідом (DMF, рис. 1.6.10) призводить до руйнування зовнішнього структурного шару і розкриття більшої кількості фосфорильних груп клітинної стінки.

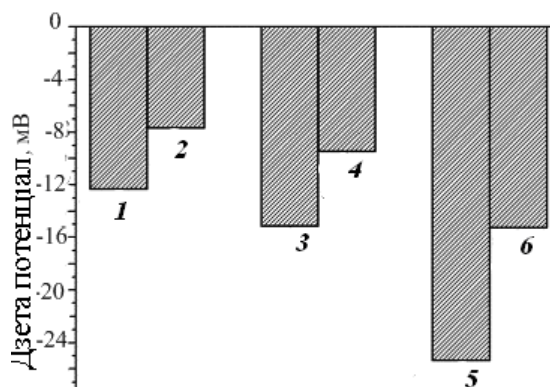


Рис. 1.6.9. Порівняння дзета – потенціалу біомаси необроблених пекарських дріжджів (1) за відсутності  $\text{Cu}^{2+}$ , (2) після адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$ , оброблених етанолом (3) за відсутності  $\text{Cu}^{2+}$ , (4) після адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$ , оброблених NaOH (5) за відсутності  $\text{Cu}^{2+}$ , (6) після адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$ : концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  – 25 мг/л; концентрація біомаси – 1 г/л; час контакту – 20 хв; pH 5.

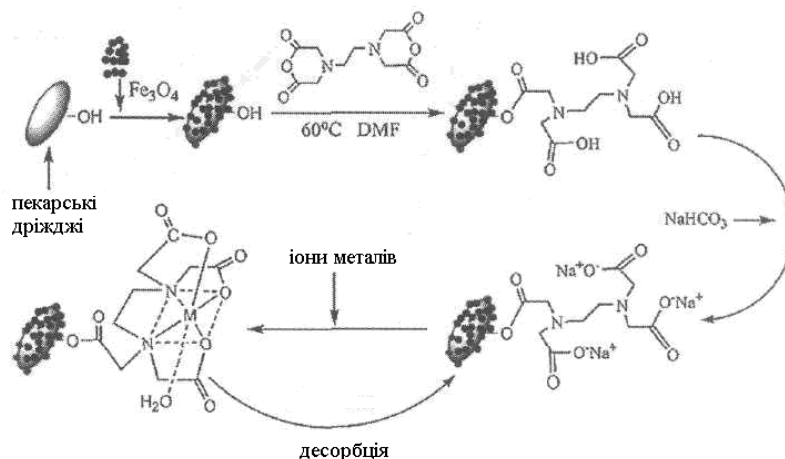


Рис. 1.6.10. Схема виготовлення EFB і механізм адсорбції йонів важких металів.

Порівняння кількості функціональних груп на поверхні дріжджової біомаси, з'єднаною з магнетитом (FB), і після модифікування EDTAD (EFB), приведено в таблиці 1.6.1.

Вплив рН на адсорбційну здатність EFB для  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  в діапазоні рН від 2 до 6 показано на рис. 1.6.11. При низьких значеннях рН ефективність адсорбції EFB для цих йонів зменшується, що обумовлено протонуванням функціональних груп, які вступають в реакцію координації з йонами металів.

Таблиця 1.6.1.

Концентрація і константи кислотності функціональних груп поверхні FB і EFB.

Адсорбент	Функціональна група	Одержані значення $pK_a$	Концентрація функціональних груп (ммоль/г)
FB	Карбоксильна	4.07–4.15	$0.27 \pm 0.05$
	Фосфорильна	6.34–6.80	$0.21 \pm 0.04$
	Аміногрупа	8.16–9.04	$0.35 \pm 0.02$
	Гідроксильна	9.84–10.34	$0.79 \pm 0.03$
EFB	Карбоксильна	4.51–4.83	$0.87 \pm 0.07$
	Фосфорильна	6.23–6.77	$0.76 \pm 0.06$
	Аміногрупа	8.28–9.12	$0.72 \pm 0.02$
	Гідроксильна	9.35–10.45	$0.79 \pm 0.04$

Крім того, при низьких рН йони  $\text{H}_3\text{O}^+$  конкурують з йонами металів за сполучення з функціональними групами поверхні EFB. Процес адсорбції досліджених йонів металів на EFB відповідав моделі Ленгмюра, а  $\zeta$ -потенціал дріжджових біомас відповідає негативному заряду, який змінюється в процесі адсорбції згідно рис. 1.6.12 (117).

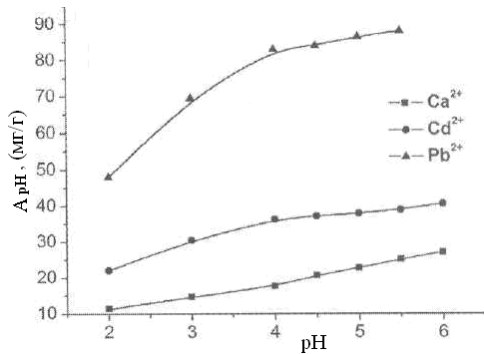


Рис. 1.6.11. Вплив рН на адсорбцію йонів металів біомасою EFB: концентрація  $\text{Pb}^{2+}$  – 200 мг/л; концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  – 300 мг/л; концентрація біомаси – 1 г/л; час контакту – 30 хв; температура реакції –  $10 \pm 1$  °С.

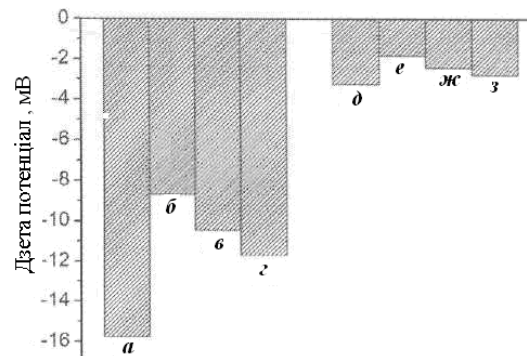


Рис. 1.6.12. Порівняння дзета-потенціалів FB/EFB при наявності і при відсутності йонів металів: (а) EFB; (б) EFB після адсорбції  $\text{Pb}^{2+}$ ; (в) EFB після адсорбції  $\text{Cd}^{2+}$ ; (г) EFB після адсорбції  $\text{Ca}^{2+}$ ; (д) FB; (е) FB після адсорбції  $\text{Pb}^{2+}$ ; (ж) FB після адсорбції  $\text{Cd}^{2+}$ ; (з) FB після адсорбції  $\text{Ca}^{2+}$ ; концентрація  $\text{Pb}^{2+}$  – 200 мг/л; концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  – 300 мг/л; концентрація біомаси FB/EFB – 1 г/л; час контакту – 30 хв; рН = 5.

Клітини пекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* піддавали магнітному модифікуванню з використанням водної магнітної рідини, стабілізованої хлоридною кислотою (118). Магнітно-модифіковані дріжджові клітини досліджували методом скануючої електронної мікроскопії. Вивчалася біосорбція йонів важких металів з синтетичних розчинів і стічних вод. Можливість зв'язування  $\text{Cu}^{2+}$  значно зменшується при збільшенні швидкості потоку рідини. Максимальна ємність біосорбції  $\text{Cu}^{2+}$  складає 1,2 ммоль/г при 25 °С. Біосорбція  $\text{Cu}^{2+}$  зростає зі збільшенням рН і досягає насичення поблизу рН

4,0. Дріжджова біомаса ефективно відновлюється при використанні 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . Ємність біосорбції становить 0,92 ммоль/г для  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,52 ммоль/г для  $\text{Hg}^{2+}$ , 0,28 ммоль/г для  $\text{Ni}^{2+}$ . Для магнітно-модифікованих дріжджових клітин спостерігається послідовність зменшення спорідненості до йонів металів:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Вивчено адсорбцію  $\text{Sr}^{2+}$  на магнітно-модифікованих клітинах кормових дріжджів *Kluyveromyces fragilis* (113). Адсорбційна здатність магнетизованих дріжджів по відношенню до  $\text{Sr}^{2+}$  зростає зі збільшенням рН і досягає плато при рН між 4 і 7 (рис. 1.6.13). Підвищення температури в діапазоні 4 – 30 °С призводить до слабкого підвищення біосорбції (рис. 1.6.14). Експериментальні дані по адсорбції в більшій мірі відповідали моделі Ленгмюра, ніж моделі Фрейндліха (рис. 1.6.15).

Десорбцію  $\text{Sr}^{2+}$ , зв'язаного магнетизованими клітинами *Kluyveromyces fragilis*, проводили обробкою розчином 0,1 М  $\text{HNO}_3$  при кімнатній температурі і перемішуванні протягом 1 год. Кінетика адсорбції і десорбції приведена на рис. 1.7.16, а залежність адсорбції від початкової концентрації  $\text{Sr}^{2+}$  - на рис. 1.6.17 (119).

Вивчали біосорбцію  $\text{As(III)}$  і  $\text{As(V)}$  біомасою *Staphylococcus xylosus*, обробленою розчинами  $\text{Fe(III)}$ . Потенціометричні титрування біомаси та інфрачервона Фур'є-спектроскопія показують, що карбоксильні групи відповідальні головним чином за сполучення з  $\text{Fe(III)}$ , в той час як  $\text{As(III)}$  і  $\text{As(V)}$  адсорбуються на поверхні біомаси взаємодією з групами  $> \text{FeOH}$  і  $> \text{FeOH}_2^+$  (120).

Зі збільшенням рН розчину зростає адсорбція  $\text{Ni}^{2+}$  з водних розчинів на таких біоматеріалах як мікрокапсули альгіната, що містять нанопористий магнетит (121). Максимальна адсорбція відповідає рН = 8 і становить 0,42 ммоль/г. Побудовані відповідні ізотерми Ленгмюра і встановлено, що такі магнітні капсули можуть бути ефективними для видалення йонів важких металів зі стічних вод шляхом магнітної сепарації.

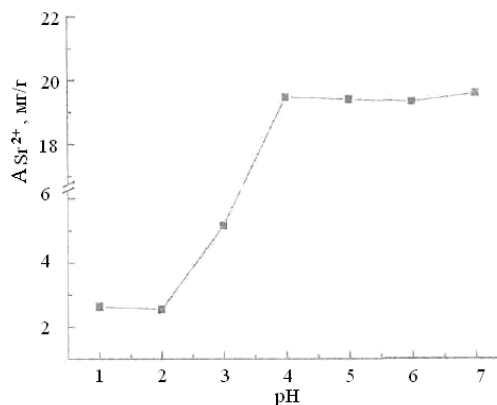


Рис. 1.6.13. Вплив рН на біосорбцію  $\text{Sr}^{2+}$  магнітно-модифікованими дріжджовими клітинами: концентрація  $\text{Sr}^{2+}$  – 10 мг/л; температура – 20 °С; час інкубації – 1 год.

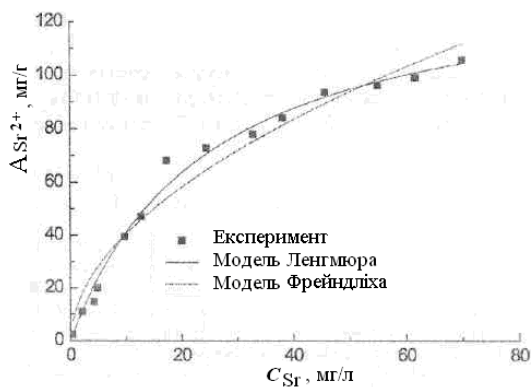


Рис. 1.6.15. Ізотерми адсорбції  $\text{Sr}^{2+}$  при використанні в якості адсорбенту магнетизованих дріжджових клітин: рН 7,0; температура – 20 °С; час інкубації – 1 год.

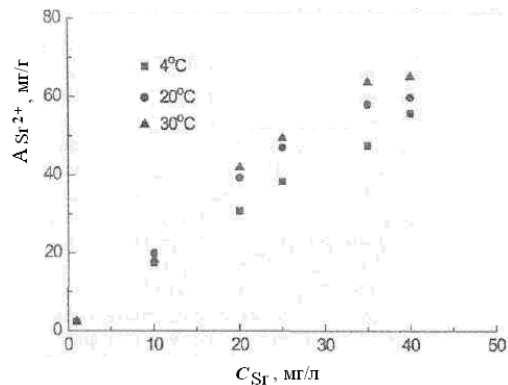
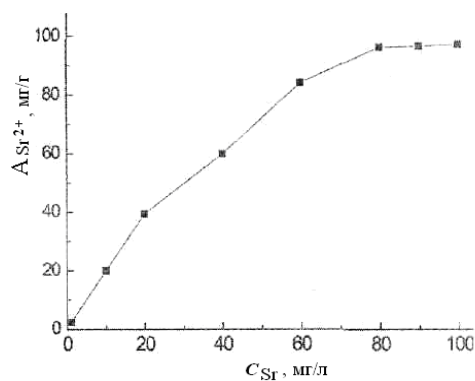


Рис. 1.6.14. Вплив температури на біосорбцію  $\text{Sr}^{2+}$  магнітно-модифікованими дріжджовими клітинами: рН 7,0; час інкубації – 1 год.

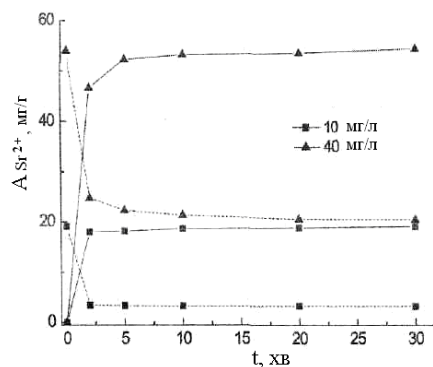


Рис. 1.6.16. Залежність адсорбції і десорбції  $\text{Sr}^{2+}$  від часу контакту при використанні в якості адсорбенту магнетизованих дріжджових клітин.

Рис. 1.6.17. Залежність адсорбції  $\text{Sr}^{2+}$  магнітно-модифікованими дріжджовими клітинами від початкової концентрації  $\text{Sr}^{2+}$ : рН 7,0; температура – 20 °С; час інкубації – 1 год.

З метою біодесульфуризації дібензотіофену застосовували бактерії *Rhodococcus erythropolis*, функціоналізованих магнітними наночастинками  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (середній розмір 45-50 нм) (122). Магнітна функціоналізація полегшує відділення бактерій від реакційної суміші після проведення реакції. Методом скануючої електронної мікроскопії показано, що магнітні наночастинки в значній мірі покривають поверхню бактерій. Модифіковані клітини володіли більшою (на 56%) активністю (в сольовому середовищі) в порівнянні з немодифікованими. Можливо, це відбувається завдяки підвищенню проникності бактеріальної мембрани, а також зумовлено впливом наночастинок, і, отже, полегшенням проходження через неї реагентів і продуктів реакції.

З метою детоксикації організму від ендо- і екзотоксинів найбільше поширення в клінічній практиці отримали методи гемодіалізу, ультрафільтрації і гемосорбції (123). Гемодіаліз і ультрафільтрацію найчастіше використовують для видалення низькомолекулярних сполук. Сполук з середньою молекулярною масою і, тим більше, з високою, мембрана діалізатора не пропускає. Вказані методи характеризуються великим об'ємом виведеної з організму крові, викликають травматизацію формених елементів крові і є дуже дорогими. Перевага методу гемосорбції - використання стандартних колонок, заповнених гемосорбентами, що дозволяє розширити діапазон виведених з крові токсинів (рис. 1.6.18). Проте, він також має ряд недоліків: великі об'єми крові, що виводяться з організму, низька ефективність сорбції токсинів, травматизація клітин крові і зміна біохімічних показників. Негативна дія на кров відбувається внаслідок тривалого контакту з активованим вугіллям, яке найширше використовується як гемосорбент, високого гідравлічного опору колонки і необхідності застосування певних насосів для прокачування великих об'ємів крові. Зменшення розмірів частинок гемосорбента для підвищення ефективності адсорбції приводить до ще більшого збільшення опору і зростання негативного впливу на кров.



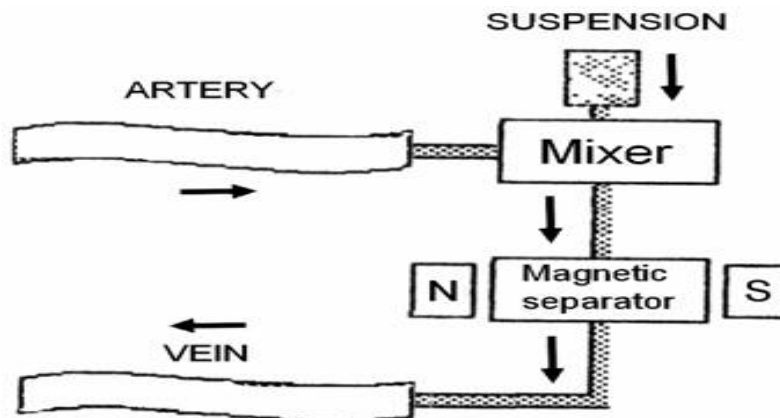


Рис. 1.6.18. Загальна схема магнітної гемосорбції.

З метою подолання вказаних недоліків в (123) запропонований, розроблений і випробуваний новий метод і пристрій для екстракорпоральної детоксикації організму з використанням магнітокерованих сорбентів (МУСов). В якості адсорбентів використали магнітні частки мікронного і субмікронного розмірів різного складу. Використали також композитні частинки, магнітною фазою яких було залізо або оксиди Ферума, а сорбуючою фазою - Карбон, оксиди Силіцію або Алюмінію. Вказані частинки мали малі розміри, високу сорбційну місткість і швидкість видалення цільових компонентів з біологічних рідин.

Вивчена сорбційна ефективність МУСов (близько 100 зразків) до низько-, середньо- і високомолекулярних сполук. В якості низькомолекулярних сполук використали барбітурати (натрію тіопентал, натрію гексенал, натрію фенobarбітал), середніх молекул – ціанкобаламін (вітамін  $B_{12}$ ) і білірубін, макромолекул - гемоглобін людини.

Як відомо, частинки С, Fe і оксидів Ферума при контакті з кров'ю викликають пошкодження еритроцитів і тромбоцитів, порушують баланс компонентів плазми, у тому числі альбуміну і глобулінів, що обумовлено їх адсорбційними взаємодіями. Тому застосовували хімічне модифікування поверхні МУСов білками або полісахаридами. У експериментах *in vivo* (на собаках) модифікування здійснювали *ex temporary* змішуванням порошку ферочастинок в розчині желатинолю, застосовуючи ультразвук для диспергування конгломератів. У серії експериментів в стаціонарних умовах

поверхню МУСів вкривали альбуміном, желатином або декстраном методом Wieder [1979] за методикою (123). Білки або полісахариди, сорбовані на магнітних частинках, фіксувалися в їх структурі реакцією з глутаровим альдегідом. Муси з модифікованою на поверхні зберігали сорбційну активність при зберіганні їх водних розчинів при температурі 4-6 °С. МУСи на основі оксидів Силіцію не чинили пошкоджуючу дію на кров.

Сорбційну ефективність МУіов визначали як відношення адсорбованої речовини до первинної його кількості (по вазі) і виражали у відсотках. Показано, що сорбційна ефективність заліза і залізо-вуглеводних МУСів з модифікованою і немодифікованою на поверхні до барбітуратів (на прикладі фенobarбіталу натрію) і ціанкобаламіну у фізіологічному розчині і донорській плазмі була практично однаковою. Це може свідчити про те, що переважна частина пор, характерних, для цього типу адсорбенту є доступною для молекул вказаних речовин. Встановлено також, що сорбційна ефективність модифікованих МУСів по відношенню до гемоглобіну і білірубину зростає. Механізм сорбції гемоглобіну і білірубину на модифікованих білками МУСах пояснювався електростатичною взаємодією карбоксильних груп желатину і альбуміну з аміногрупами гемоглобіну або метильними групами білірубину.

Дослідження показали, що ефективність видалення барбітуратів з крові тварин (собаки) методом магнітної гемосорбції значно перевершує традиційну з використанням стандартної сорбційної колонки з активованим вугіллям. Малі габарити сорбційного пристрою, порівняно невеликий об'єм одномоментно виведеної крові з організму, дозволяють застосовувати метод магнітної гемосорбції як в стаціонарних умовах, так і догоспітальних етапах при ендо- і екзотоксикозах різної етіології, зокрема, при хіміотерапії для пониження токсико-алергічних ефектів протипухлинних препаратів. Можливість хімічного модифікування поверхні МУСів дозволяє також створювати на їх основі магнітні імуносорбенти для видалення з біологічних середовищ патогенної мікрофлори і вірусів (123).

## Висновки до розділу I

Розвиток актуальних галузей техніки, медицини, біології, екології, нано- та біотехнології стимулює в останні роки пошук і впровадження в практику нових сорбентів і сорбційних технологій. Широке розповсюдження отримують дослідження, спрямовані на створення сорбентів з магнітними властивостями, що значно спрощує процеси поділу та вилучення речовин і мікробіологічних об'єктів. Застосування нанотехнологій, модифікування і функціоналізації поверхні сорбентів дозволило створити зразки матеріалів з унікальними властивостями для експлуатації в різних фізичних, хімічних і біологічних умовах, управляти їх параметрами, вибірковістю.

На даному етапі становлення сучасних нанотехнологій актуальним є розвиток науково–практичного напрямку, пов'язаного з синтезом біосумісних магніточутливих нанокompatитів, здатних до адсорбційного зв'язування протипухлинних препаратів, зокрема комплексів *цис*-дихлордіаміноплатини (II), а також розробки та впровадження ефективних сорбційних матеріалів для вилучення речовин різної хімічної природи, наприклад, йонів дорогоцінних та важких металів із технологічних, біологічних та природних середовищ.

Результати вивчення закономірностей процесів синтезу адсорбентів, дослідження механізмів адсорбції, впливу модифікування їх поверхні тощо знайшли відображення в численних дослідженнях та публікаціях вітчизняних і зарубіжних авторів.

Проте, на момент постановки теми дисертаційної роботи, проблема адсорбційного зв'язування комплексів *цис*-дихлордіаміноплатини (II) поверхнями біосумісних магніточутливих нанокompatитів, а також вилучення йонів дорогоцінних та важких металів цими ж композитами не отримала докладного систематизованого висвітлення ані у вітчизняних, ані у зарубіжних роботах, зокрема, в частині дослідження процесів адсорбційної іммобілізації *цис*-дихлордіаміноплатини (II) на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , магніточутливих нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ , вилучення вказаними наноструктурами йонів дорогоцінних ( $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ) та важких

( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) металів з водних розчинів; встановлення оптимальних умов для вилучення даних груп йонів на синтезованих адсорбентах.

Наведені обставини обґрунтували причини постановки цього дисертаційного дослідження.

## РОЗДІЛ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ, СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ЗРАЗКІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

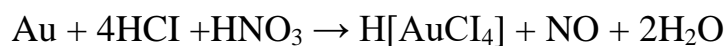
Дослідження синтезованих наноматеріалів і нанокомпозитів в цій роботі здійснювали за допомогою таких сучасних методів: *рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз* (дифрактометр ДРОН-УМ1 з використанням фокусування рентгенівських променів за Бреггом-Брентано,  $\text{Co K}\alpha$  випромінювання аноду ( $\lambda = 0,179021$  нм) та Fe-фільтра у відбитих променях); *рентгенівська фотоелектронна спектроскопія* (електронний спектрометр ЕС-2402 з енергоаналізатором PNOIBOS-100, SPECS  $E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  В,  $P = 2 \cdot 10^{-7}$  Па. Спектрометр обладнаний іонною гарматою IQE-11/35 і джерелом повільних електронів FG-15/40 для компенсації зарядки поверхні діелектриків); *вібраційна магнітометрія* (магнітометр 7400 Series VSM), петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою лабораторного вібраційного магнітометра фонерівського типу при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в (124). Розмагнічені наночастинки для запобігання взаємодії були розподілені в матриці парафіну з об'ємною концентрацією  $\sim 0,05$ . Для порівняння використовували матеріали з відомим значенням питомої намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ): тестований зразок нікелю і наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (98%) виробництва фірми "Nanostructured & Amorphous Materials Inc.", USA. Похибка вимірювання  $\sigma_s$  по відношенню до еталонного зразка не перевищувала 2,5 %; *інфрачервона Фур'є-спектроскопія* (Фур'є-спектрометр «Perkin Elmer», модель 1720X); *спектрофотометричний аналіз* (спектрометр Lambda 35 UV/vis Perkin Elmer Instruments); *фотонна кореляційна спектроскопія* (Zetasizer Malvern); *електронна просвічуюча* (ПЕМ, Transmission Electron Microscope JEOL 2010), *атомно-силова та магнітно-силова мікроскопія* (скануючий зондовий мікроскоп Solver PRO-M). Питому поверхню зразків визначали методом *термодесорбції азоту* (KELVIN 1042 "COSTECH Instruments"). Адсорбцію сполук у статичному режимі проводили за допомогою пристрою для перемішування LS 120. Вимірювання концентрації йонів дорогоцінних і важких металів здійснювали *атомно-адсорбційним методом* за допомогою однопроменевого двоканального спектрофотометра C-115 M1 з

полум'яним атомізатором, дейтерієвим коректором фону, цифровою реєстрацією. Використовували лампу з порожнистим катодом на платину, золото та срібло (аналітична лінія – 265,9 нм для  $\text{Pt}^{2+}$ , 242,8 нм для  $\text{Au}^{3+}$  та 338,3 нм для  $\text{Ag}^+$  відповідно), паливно-окисна система: ацетилен – повітря. Оцінки похибок результатів вимірювань виконано із врахуванням значень точності вимірювальних приладів з використанням статистичних методів обробки результатів експериментів; аналіз похибок експериментів, порівняння результатів з літературними даними свідчили, що одержані в даній роботі дані є достовірними.

Адсорбційну іммобілізацію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхні нанорозмірного магнетиту та НК складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ , а також пірогенного  $\text{SiO}_2$  та композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  здійснювали з водних розчинів цисплатину (ЦП) у фізіологічній рідині (використовували медичний препарат «Цисплатин – Тева» концентрат для розчину для інфузій виробництва Фармахемі Б.В., Нідерланди).

Розрахунки адсорбційної ємності наноструктур та концентрації розчинів проводили за вмістом  $\text{Pt}^{2+}$ -іонів. Розчини *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  готували в діапазоні концентрацій  $\text{Pt}^{2+}$  від 10 до 300 мг/л. Адсорбцію здійснювали у статичному режимі при  $\text{pH} = 7,1$  за кімнатної температури. До 0,1 г сорбенту додавали 30 мл розчину *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  і струшували протягом 3 годин на шейкері при температурі  $25^\circ\text{C}$  (298 К), потім розчин відфільтровували.

Розчини  $\text{Au}^{3+}$  готували так: точну наважку золота (99,9% вмісту чистого металу), яку зважували на електронних аналітичних терезах, розчиняли в суміші концентрованих кислот  $\text{HNO}_3$  (х.ч.) і  $\text{HCl}$  (х.ч.) (1:3) і доводили до мітки дистилятом. Процес розчинення золота відбувався за рівнянням:



Вихідні розчини готували у діапазоні 10 – 200 мг/л, доводячи до мітки відміряний необхідний об'єм робочого розчину тетрахлороауратної (III) кислоти ацетатно – аміачним буферним розчином (з метою підтримання відповідного  $\text{pH}$ ). Адсорбцію здійснювали у статичному режимі при  $\text{pH} = 1,8 - 3,0$  за кімнатної температури. Наважку 0,03 г адсорбенту струшували на шейкері з 5 мл

розчину  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  протягом 3 год при температурі 298 К, а далі розчин фільтрували.

Робочий розчин йонів  $\text{Ag}^+$  готували з точної наважки  $\text{AgNO}_3$  (ч.д.а.), шляхом розчинення її в дистилаті. Для дослідження адсорбції використовували розчини в діапазоні концентрацій 10 – 350 мг/л, які також доводили до мітки ацетатно – аміачним буфером до  $\text{pH} = 6,5 - 8,5$ . Наважку 0,03 г адсорбенту струшували на шейкері з 5 мл розчину  $\text{Ag}^+$  протягом 3 год при температурі 298 К, а далі розчин фільтрували.

Для дослідження адсорбції важких металів на поверхні магніточутливих нанокмполімерів розчини йонів:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  з концентраціями від 10 – 200 мг/л готували із стандартних водних розчинів нітратних солей. Адсорбцію здійснювали у статичному режимі при  $\text{pH} = 7,0 - 7,5$  за кімнатної температури. До 0,03 г сорбенту додавали 5 мл розчину солі відповідної концентрації і струшували протягом 3 год, потім розчин відфільтровували. Вимірювання проводили при довжинах хвиль: 283,3 нм – для  $\text{Pb}^{2+}$ ; 228,8 нм – для  $\text{Cd}^{2+}$ ; 324,7 нм – для  $\text{Cu}^{2+}$ ; 232,0 нм – для  $\text{Ni}^{2+}$ ; 213,9 нм – для  $\text{Zn}^{2+}$ .

Адсорбційну ємність ( $A$ ) на поверхні вихідного та модифікованого магнетиту визначали вимірюванням концентрації йонів в розчинах до і після адсорбції із застосуванням атомно-абсорбційного методу за допомогою спектрофотометра С - 115 М1 у полум'яній суміші ацетилен-повітря.

Ємність сорбенту  $A$  (мг/г) розраховували за формулою:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot V/m,$$

де  $C_0$  і  $C_p$  – концентрація вихідного розчину та розчину після сорбції (мг/л),  $V$  – об'єм розчину (л),  $m$  – наважка сорбенту (г). На основі одержаних результатів побудовано початкові ділянки ізотерм адсорбції комплексів та обчислено основні параметри ( $A_\infty$ ,  $K$ ,  $R^2$ ), що характеризують адсорбцію за рівняннями Ленгмюра та Фрейндліха.

Ступінь вилучення  $R$ , % комплексу металу з водних розчинів обраховували за формулою:

$$R = [(C_0 - C_p)/C_0] \cdot 100\%$$

Коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) обраховували за формулою:

$$E = A/C_p$$

pH – потенціометричні вимірювання проводили на приладі іономір І – 160М із скляним електродом порівняння за кімнатної температури. Для pH – метрії було використано ацетатно – аміачну буферну суміш з діапазоном pH 1 – 12, яку готували за рекомендацією (125).

Для побудови залежності ступеня вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  від pH середовища поверхнями синтезованих наноконкомпозитів готували розчини йонів дорогоцінних та важких металів з концентрацією 50 мг/л (у перерахунку на відповідні іони) та доводили до мітки в мірній колбі на 50 мл відповідним розчином для pH-метрії. Наважки сорбентів (0,03 г) заливали приготовленим розчином катіону з попередньо визначеним значенням pH (іономір І – 160 М) об'ємом 5 мл і струшували протягом трьох годин на шейкері. Кількість адсорбованої речовини на поверхні наноконкомпозитів визначали вимірюванням концентрації йонів контактних розчинів до та після адсорбції за допомогою спектрофотометра С - 115 М.

Після встановлення оптимального значення pH, при якому відбувається максимальне вилучення речовини з розчину на поверхні відповідного композиту, були проведені кінетичні дослідження залежності ступеня вилучення комплексів з розчину від часу контакту (10–180 хв) на поверхні наноконкомпозиту.

Дослідження біосумісності нанорозмірного магнетиту та наноконкомпозитів  $Fe_3O_4$ /ДМСК,  $Fe_3O_4$ /ГА,  $Fe_3O_4$ /γ-АПС та  $Fe_3O_4$ /ПАА оцінювали за їх впливом на життєздатність клітин прививаючого асцитного штаму лімфолейкозу L-1210, лінії раку молочної залози людини MCF-7 та хлібопекарських дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Встановлено, що життєздатність вказаних клітин становила 98-99 % (84), що є перспективним для застосування в онкології у якості засобів адресної доставки лікарських препаратів та локальної терапії захворювань.

## 2.1. Синтез нанорозмірного однодоменного магнетиту

Синтез магнетиту (5, 16, 84-86) здійснювали методом співосадження солей феруму відповідно до стехіометрії реакції:  $Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8NH_3 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8NH_4^+$ .



Отриманий золь осаджували в магнітному полі, промивали дистильованою водою. Методами електронної мікроскопії встановлено, що частинки магнетиту характеризувалися розмірами 3 - 23 нм. Середній розмір часток залежав від умов синтезу, розподілом за розмірами можна було керувати технологічно. Концентрація активних -ОН груп становила 2,2 ммоль/г при  $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 2.3.1).

Методами рентгеноструктурного аналізу ідентифіковано фазу  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (рис. 2.1.1). Дослідженнями морфології висушених зразків магнетиту методами атомної та магнітної силової мікроскопії встановлено, що вони схильні до утворення агрегатів, розмір яких сягає 500 нм. Контури атомно-силових та магнітно-силових зображень частинок співпадали, що свідчило про відсутність немагнітних фаз.

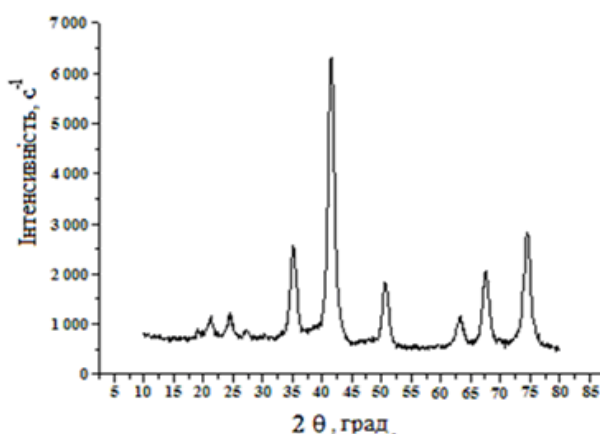


Рис. 2.1.1. Дифрактограма зразку вихідного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

На рис. 2.1.2 наведено ТЕМ-зображення масиву частинок магнетиту, гістограма розподілу за розмірами  $N$  частинок (рис 2.1.3), які знаходяться в обведеній ділянці з середнім арифметичним значенням розміру в ансамблі  $d_0 = 9,38 \text{ нм}$  і  $\sigma_d = 3,38 \text{ нм}$  та крива логарифмічно-нормального розподілу з параметрами: математичне очікування розміру  $M(d) = 9,38 \text{ нм}$  і середньоквадратичне відхилення від середнього розміру ( $d_0$ )  $\sigma_d = 3,38 \text{ нм}$ .

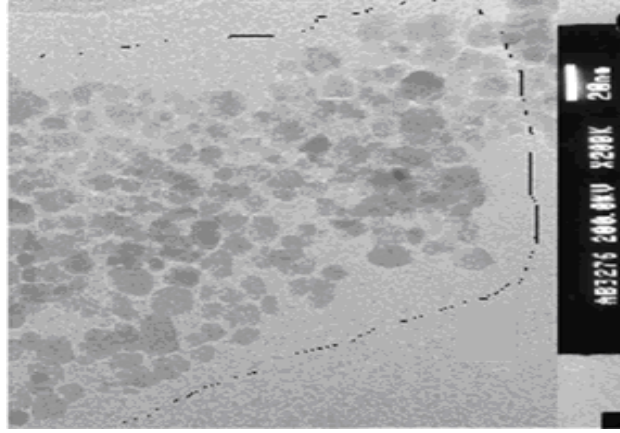


Рис. 2.1.2. ТЕМ зображення частинок магнетиту.

Теоретичну частоту  $m_i$  наявності в ансамблі з таким розподілом частинки розміру, який належить  $i$ -тому інтервалу і приходить на його середину розраховували за формулою:

$$m_i = N h f(d_i), \quad (1)$$

де

$$f(d_i) = \frac{1}{d_i \sigma_{\ln d} \sqrt{2\pi}} e^{-[\ln d_i - M(\ln d)]^2 / 2\sigma_{\ln d}^2},$$

$$h = (\ln d_{\max} - \ln d_{\min}) / 11 \quad (2)$$

– ширина інтервалу,  $M(\ln d)$ ,  $\sigma_{\ln d}$  – математичне очікування і середньоквадратичне відхилення логарифма розміру, відповідно;  $N = 217$ .

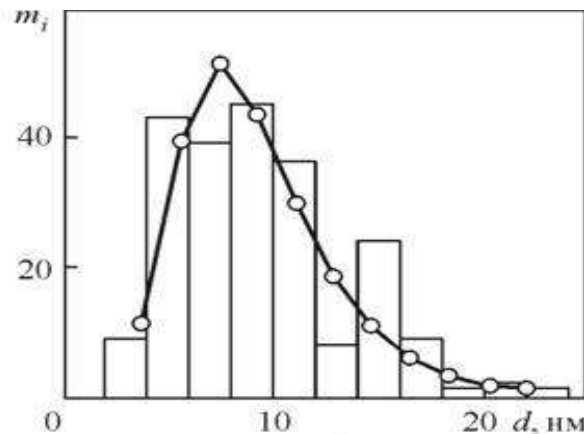


Рис. 2.1.3. Гістограма розподілу за розмірами частинок, які знаходяться в обведений ділянці та крива логарифмічно нормального розподілу з параметрами:  $M(d) = 9,38$  нм і  $\sigma_d = 3,38$  нм.

В (126) показано, що умова абсолютної однодоменності (однорідної намагніченості при всіх значеннях перемагнічуючого поля) частинки магнетиту при 300 К виконується при  $d < 50$  нм. Отже, частинки дослідженого ансамблю розмірами 3 – 23 нм є абсолютно однодоменними.

На основі аналізу літературних даних щодо значень питомої намагніченості насичення ( $\sigma_s$ ) монодисперсій магнетиту з різним діаметром частинок було отримано емпіричну залежність:

$$\sigma_s = a - \frac{b}{1 + e^{\left(\frac{d}{c} - 2,1\right)}}, \quad (3)$$

де постійні  $a$ ,  $b$  і  $c$  становлять  $82,0 \text{ Гс г}^{-1} \text{ см}^3$ ,  $92,2 \text{ Гс г}^{-1} \text{ см}^3$  і 3 нм відповідно, яка дозволяє знайти  $\sigma_s$  частинки діаметром  $d$  (нм) в діапазоні 4-42 нм.

Характерний час теплових флуктуацій ( $\tau_N$ ) магнітного моменту однодоменної частинки з одноосною анізотропією за умови  $KV/k_B T \geq 1$  визначали за формулою Нієля (127):

$$\tau_N = \tau_0 \exp(KV / k_B T), \quad (4)$$

де  $\tau_0 = \text{const} = 10^{-9} - 10^{-13}$  с,  $K$  - густина енергії магнітної анізотропії,  $V$  - об'єм частинки,  $k_B$  – постійна Больцмана,  $T$  - температура. Він швидко зростає зі збільшенням об'єму частинки. Наприклад, при  $\tau_0 = 10^{-9}$  с,  $K = 1,4 \cdot 10^5 \text{ ерг/см}^3$  (значення для магнетиту (127)) і  $T = 300 \text{ К}$   $\tau_N$  складає  $4,4 \cdot 10^{-9}$  с,  $2,0 \cdot 10^{-3}$  с і  $10,0$  с для сферичних частинок діаметрів 9,4 нм, 20,0 нм і 23,4 нм, відповідно.

Температура блокування ( $T_b$ ) відповідає умові  $t_{\text{вим}} = \tau_N$ , де  $t_{\text{вим}}$  - час вимірювання магнітних характеристик. Якщо  $t_{\text{вим}} = 10$  с,  $\tau_0 = 10^{-9}$  с, то з формули (4) отримуємо  $KV/k_B T \approx 23,0$ . Тоді  $T_b \approx KV/23k_B$ . Температура блокування для дослідженого ансамблю частинок ( $d_0 = 9,38$  нм) складала 135 – 150 К при значенні намагнічуючого поля 100 Е. Частинки магнетиту з  $d > 23,4$  нм блокуються при  $\sim 300 \text{ К}$  і відповідають за гістерезис (рис. 2.1.3.).

Рівноважна намагніченість таких ансамблів досягається за нієлівським механізмом релаксації магнітних моментів частинок (4).

Для одержання співвідношень, справедливих для ансамблю однакових суперпарамагнітних частинок, користуються класичним законом П. Ланжевена, виведеним для намагніченості ансамблю молекул парамагнітного газу (128):

$$\frac{\overline{m}}{m} = \coth \alpha - \alpha^{-1} \equiv L(\alpha),$$

де  $\overline{m}$  - компонента середнього магнітного моменту частинки вздовж напрямку поля напруженості  $H$ ,  $m$  - абсолютна величина магнітного моменту частинки,  $L(\alpha)$  - функція Ланжевена,  $\alpha = mH/(k_B T)$ .

Для монодисперсної колоїдної МР:

$$\frac{\overline{m}}{m} = \frac{M(H)}{\phi M_d} = \frac{M(H)}{M_s} = L(\alpha), \quad \alpha = \frac{\pi}{6} \frac{M_d H d^3}{k_B T},$$

де  $M(H)$  - намагніченість МР в полі  $H$ ,  $M_d$  і  $M_s$  - намагніченість насичення твердого магнетика і магнітної рідини відповідно,  $\phi$  - об'ємна доля твердої фракції.

Для полідисперсної колоїдної МР на основі магнетиту (128):

$$\frac{M(H)}{\phi M_d} = \frac{\sum_i n_i (d_i - d_s)^3 L\left(\frac{M_d H}{k_B T} \frac{\pi}{6} (d_i - d_s)^3\right)}{\sum_i n_i d_i^3}, \quad M(H) = n \overline{m}, \quad M_s = n m \quad (5)$$

де  $d_i$  - зовнішній діаметр частинки,  $d_i - d_s$  - діаметр магнітного ядра,  $n$  і  $n_i$  - кількість всіх частинок і частинок  $i$ -того діаметру в одиничному об'ємі МР, відповідно,  $M_d = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \approx 5,24 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} \cdot 92,0 \text{ Гс} \cdot \text{Г}^{-1} \text{ см}^3 \approx 482,1 \text{ Гс}$ . Було виявлено (130), що для узгодження експериментальної кривої намагнічування з теоретичною, необхідно допустити, що частинки мають слабкомагнітний шар товщиною  $d_s/2 = 0,83 \text{ нм}$  (постійна ґратки магнетиту при 300 К становить 0,824 нм).

Виникнення згаданого шару вважали результатом хімічної взаємодії частинки з стабілізуючою поверхнево-активною речовиною (129). Однак, вимірюваннями мессбауерівських спектрів колоїдних частинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  його зафіксовано не було (130).

Узгодження вказаних кривих нами було досягнуто не шляхом внесення в формулу (5) параметру  $d_s$  слабкомагнітного шару, а при допущенні, що  $M_d$

залежить від діаметру частинки:  $M_d = \rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \sigma_s$ , де значення  $\sigma_s$  розраховували за формулою (3).

Тоді:

$$\frac{M(H)}{M_s} = \frac{\sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s(d_i) L\left(\frac{\rho \sigma_s(d_i) H}{k_B T} \frac{\pi}{6} d_i^3\right)}{\sum_{i=1}^{11} m_i d_i^3 \sigma_s(d_i)}, \quad (5')$$

де  $m_i$  розраховували за формулою (1).

Петлі гістерезису магнітного моменту зразків вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра на частоті 228 Гц при кімнатній температурі. Опис установки і методика вимірювань викладені в (124). Для досліджень використовували сухі розмагнічені високодисперсні зразки.

На рис. 2.1.4, *a* наведено криву магнітного гістерезису ансамблю наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  з модифікованою на поверхні олеатом натрію (Ol. Na).

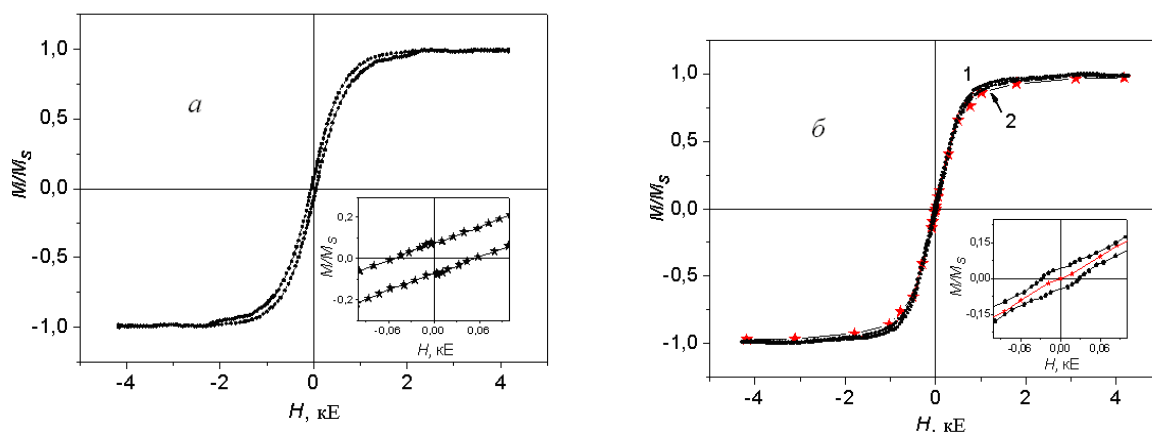


Рис. 2.1.4. Криві магнітного гістерезису ансамблю модифікованих наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol. Na}$  (*a*) та магнітної рідини  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol. Na} + \text{H}_2\text{O}$  (*б*).  $M_s$  – намагніченість насичення наночастинок у матриці. На вставках – початкові ділянки кривих.

Вказане модифікування здійснено з метою запобігання агрегації наночастинок магнетиту і, як свідчили експериментальні результати, практично не впливає на намагнічування окремих частинок.

У багатьох практично важливих випадках виконання функцій наночастинок і нанокомпозитів на їх основі (спрямований транспорт лікарських препаратів до органів- і клітин-мішеней, розпізнавання і деконтамінація вірусів тощо) здійснюється в рідких середовищах. Крім того, рідина є найбільш переважною формою магніточутливих лікарських препаратів для введення в організм по кровоносній системі (2).

У магнітних рідинах (МР) наночастинки здійснюють броунівський поступальний та обертальний рух і рівноважна намагніченість МР у прикладеному магнітному полі може бути досягнута шляхом обертання самих частинок відносно дисперсійного середовища. Такий механізм релаксації намагніченості характеризується броунівським часом обертальної дифузії  $\tau_B$ , який визначається об'ємом частинки, в'язкістю середовища  $\eta$  та температурою. Для МР на водній основі ( $\eta = 0,07 \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) для сферичних частинок розмірами  $d = 6$  та  $34 \text{ нм}$   $\tau_B$  складає  $10^{-6}$  та  $10^{-4} \text{ с}$ , відповідно. При  $t_{\text{вим}} = 10 \text{ с}$  рівноважна намагніченість МР встигає встановитися і  $\sigma(H)$  характеризується значно меншим гістерезисом (рис. 2.1.4, б).

На рис. 2.1.4, б наведено експериментальна (крива 1) та теоретична, розрахована за формулою (5') (крива 2), польові залежності нормованої намагніченості МР складу  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ol. Na} + \text{H}_2\text{O}$ .

Таким чином, показано, що за експериментально виміряним розподілом наночастинок в ансамблі можна розрахувати криву намагнічування магнітної рідини на їх основі.

Синтезований магнетит (73-77) характеризується високими магнітними параметрами ( $H_c = 30,94 \text{ кА/м}$ ,  $\sigma_s = 62 \cdot 10^{-7} \text{ Т} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$ ) і може бути використаний у якості магніточутливого носія, дослідження адсорбції йонів важких металів з водних розчинів їх солей та вирішення інших завдань цієї роботи.

Як видно з рис. 2.1.5, наночастинки магнетиту еліпсоїдної форми. Спостерігається також схильність наночастинок до утворення агрегатів.

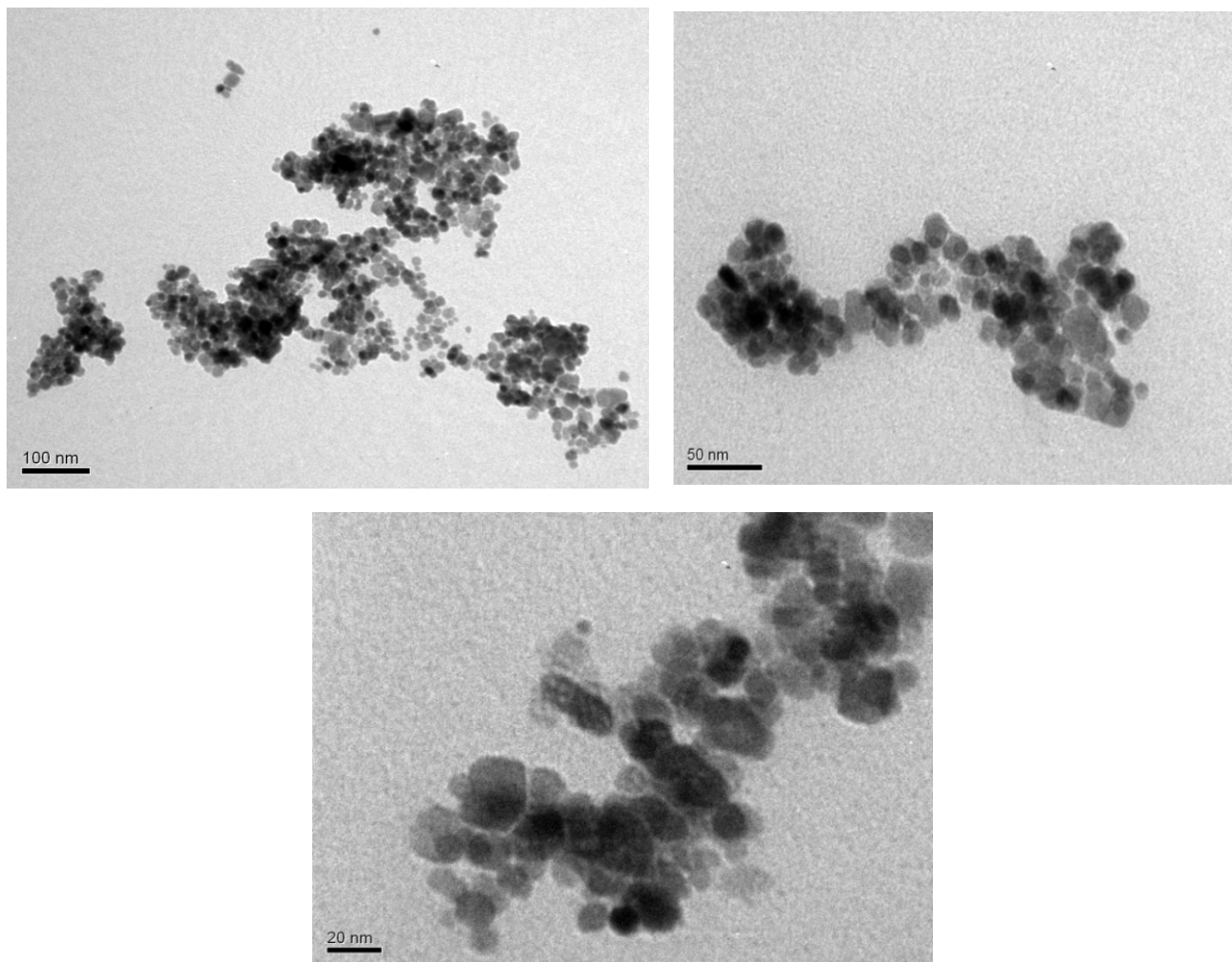


Рис. 2.1.5. ТЕМ зображення нанорозмірного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Трансмісійний електронний мікроскоп (JEOL – 1230), Японія).

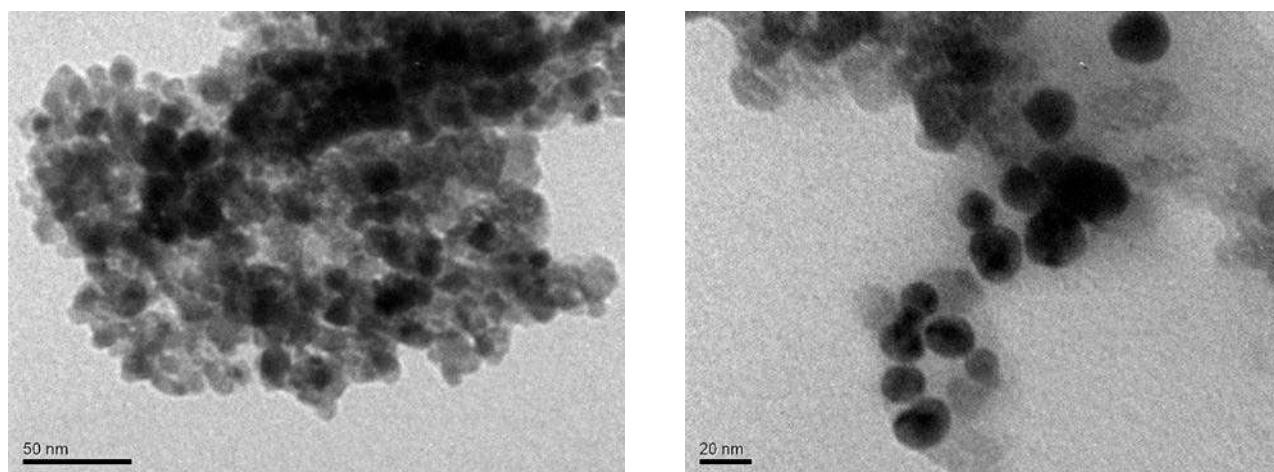


Рис. 2.1.6. ТЕМ зображення НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Встановлено, що (рис. 2.1.6, 2.1.7, 2.1.8) характер форми нанокompatитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  не змінюється, що свідчить про утворення структури типу ядро – оболонка.

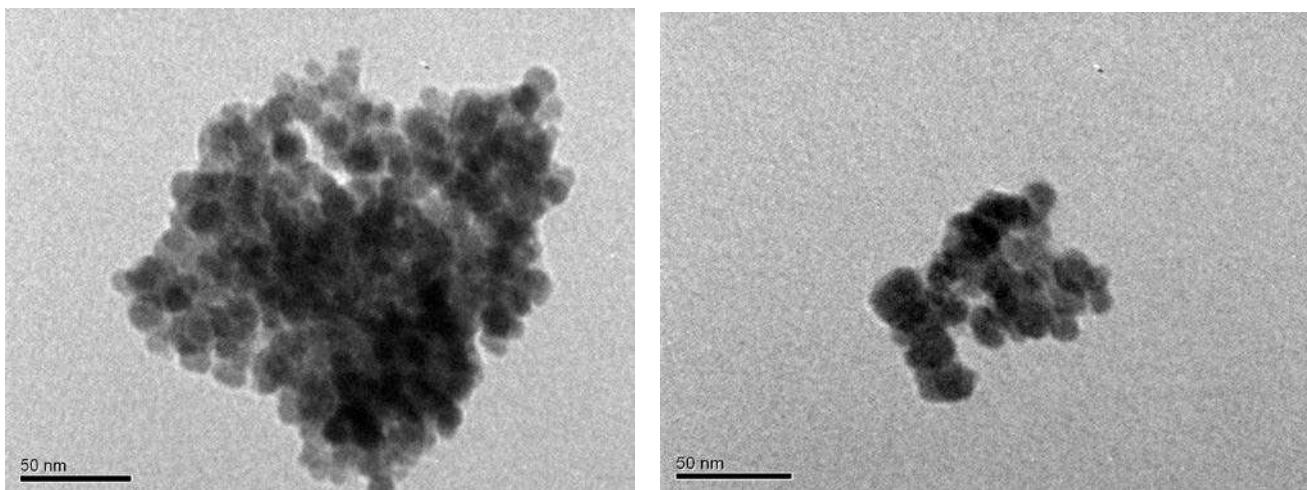


Рис. 2.1.7. ТЕМ зображення НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ .

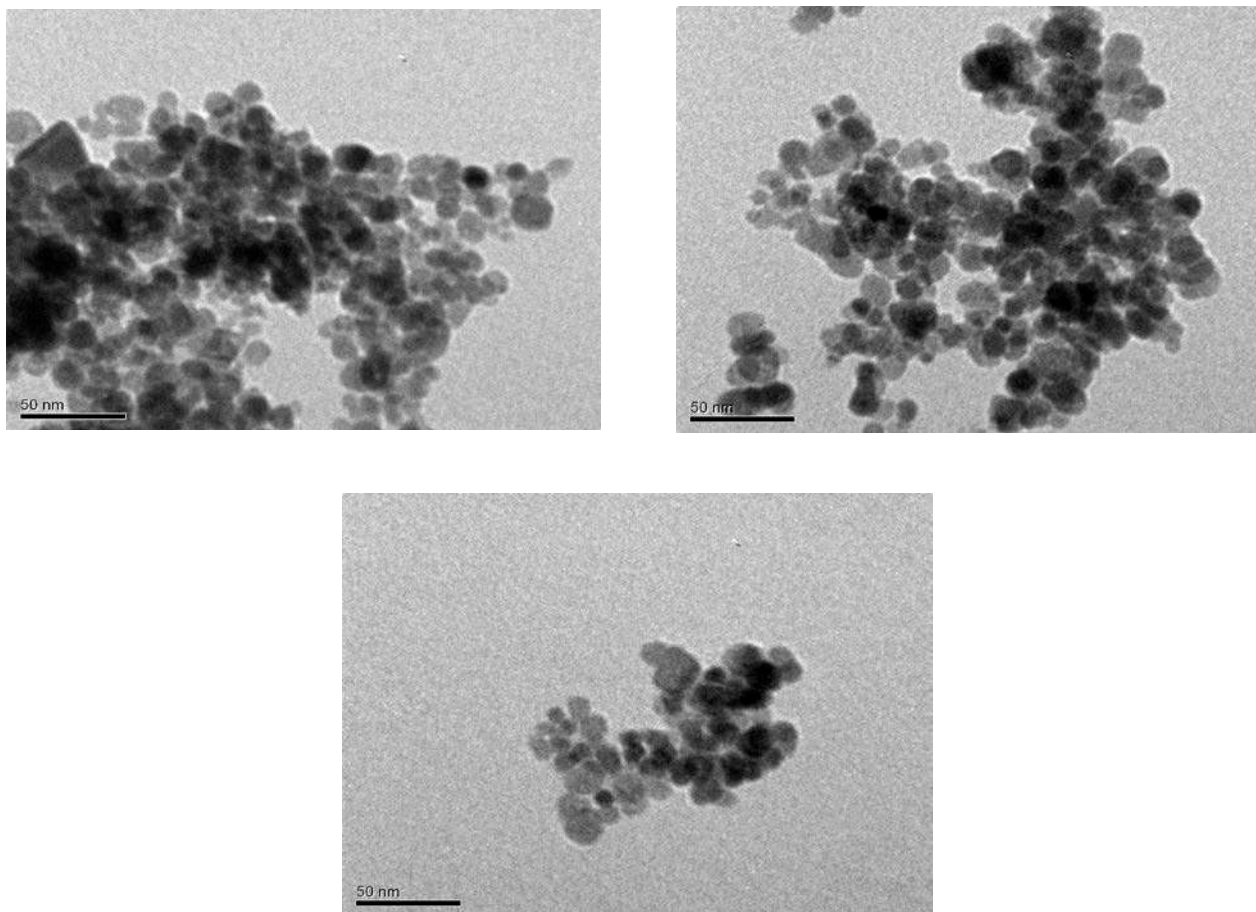


Рис. 2.1.8. ТЕМ зображення НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .



## 2.2. Модифікування поверхні магнетиту різними модифікаторами

### *Модифікування поверхні магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою*

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою здійснювали відповідно до робіт (5, 16, 84-86).

Методика модифікування: Наважку (50 мг) частинок магнетиту в толуолі (20 мл) суспендували на змішувачі типу шейкер з такою ж масою мезо-2,3-димеркаптосукцинової кислоти, розчиненої в 20 мл диметилсульфоксиду. Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин. Отриману реакційну суміш центрифугували, осад промивали етанолом і дистильованою водою, висушували на повітрі. Модифікування поверхні кремнезему ДМСК проводили аналогічно (18, 19, 87).

Для НК  $S_{\text{пит}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$ , а концентрація активних -SH груп становить 2,4 ммоль/г (табл. 2.3.1.).

### *Модифікування поверхні магнетиту $\gamma$ -АПС*

Модифікування поверхні наночастинок магнетиту  $\gamma$ -АПС здійснено рідкофазним способом в толуолі (5, 16, 84-86, 131). В якості модифікатора використовували  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисилан ( $\gamma$ -АПТЕС). Від олігомерів позбувалися перегонкою в вакуумі.

Методика модифікування: До 5 г вискодисперсного порошку магнетиту, додавали 50 мл толуолу і перемішували 15 хв для змочування та утворення стійкої суспензії. Далі додавали 7,75 мл  $\gamma$ -АПТЕС (трикратний надлишок), кип'ятили при перемішуванні протягом 6 годин в реакторі з оборотнім холодильником, а потім залишали в ньому реакційну суміш на одну добу.

Промивали толуолом до негативної реакції промивних вод на силан (по саліциловому альдегіду), для видалення толуолу промивали ацетоном і висушували на повітрі. У результаті чого поверхня магнетиту набуває основного характеру за рахунок щеплення  $\gamma$ -амінопропільних груп.

Для НК  $S_{\text{пит}} = 90 \text{ м}^2/\text{г}$ , а загальна концентрація  $-\text{NH}_2$  груп становить 2,4 ммоль/г (табл. 2.3.1). Дослідженнями спектрів N1s зразків НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$

методами РФС встановлено наявність у складі амінопропільних кінцевих  $-\text{NH}_2$  (активних непроторованих) та  $[-\text{NH}_3]^+$  (протонованих) груп, їх співвідношення становить 60:40%.

### ***Модифікування поверхні магнетиту поліакриламідом***

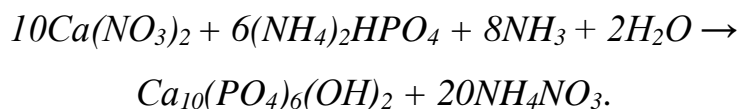
Модифікування поверхні магнетиту поліакриламідом (5, 16, 84-86) полягала у формуванні покриття на поверхні нанорозмірного магнетиту полімеризацією акриламиду в плазмі тліючого високочастотного розряду. В якості зшиваючого агента використовували N,N'-метилен-біс-акриламід.

Методика модифікування: В 10 мл етанолу розчиняють 125 мг акриламиду і 2,2 мг N,N'-метилен-біс-акриламиду та додають до 1 г сухого магнетиту. Суміш кількісно переносять в реактор роторного випаровувача і відганяють розчинник при  $T = 30^\circ\text{C}$  до повного осушення. Одержаний порошок поміщають у плазменну комірку і проводять полімеризацію у тліючому розряді при зниженому тиску  $1 - 10^3$  Па і частоті 20 - 60 кГц протягом 2 хвилин. Цей спосіб модифікування дозволяє одержати НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  з вмістом ПАА 12,5 % від загальної маси.

Аналіз кінетичних кривих титрування подвійних карбон-карбонових зв'язків (методом Кауфмана) свідчив про повну полімеризацію шару акриламиду протягом 2 хвилин. Для НК  $S_{\text{пит}} = 24$  м<sup>2</sup>/г, а концентрація  $-\text{NH}_2$  груп становила 1,8 ммоль/г. (табл. 2.3.1).

### ***Модифікування поверхні магнетиту гідроксиапатитом***

При модифікуванні поверхні магнетиту гідроксиапатитом необхідну кількість вихідних компонентів розраховували таким чином, щоб молярне співвідношення Са:Р знаходилося в межах 1,7:1,5 (5, 16, 84-86). Покриття гідроксиапатиту на поверхні високодисперсного магнетиту отримували золь-гель методом згідно реакції:



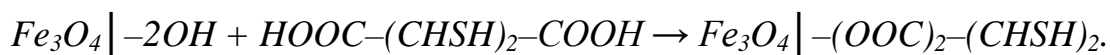
Методика модифікування: Водні розчини 0,1 М  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  приводили до рН = 11, використовуючи 25-% розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Наважку  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  поміщали в розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , до якого поступово при

інтенсивному перемішуванні додавали розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Реакційну суміш перемішували протягом 1 години при нагріванні до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  і залишали на 24 години. Утворений наноккомпозит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  промивали дистильованою водою до нейтрального рН і відокремлювали за допомогою постійного магніту. Для отримання нанодисперсного матеріалу продукт реакції обробляли ультразвуком двічі, з перервою 5 - 10 хв., протягом 5 хв.

Для НК  $S_{\text{пит}} = 110\text{ м}^2/\text{г}$ , а концентрація активних -ОН груп становить 2,2 ммоль/г (табл. 2.3.1).

### 2.3. Аtestування наноккомпозитів методами ІЧ-Фур'є-спектроскопії

ДМСК приєднується до поверхні магнетиту шляхом утворення зв'язку карбоксильної групи з гідроксильною групою згідно реакції:



Наявність ДМСК та утворення оболонки на поверхні магнетиту підтверджено ІЧ-Фур'є спектрометричними дослідженнями і методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Отримані зразки золів наночастинок  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , покритих ДМСК, були стабільними в широких межах рН (3-11), у водних і фосфатних буферних системах агрегації не спостерігалось.

В ІЧ-спектрах наноккомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (рис. 2.3.1, а) спостерігаються три основні групи смуг  $\sim 550$ ,  $\sim 1400$ ,  $\sim 1630\text{ см}^{-1}$ ;  $2505\text{ см}^{-1}$  і  $2510\text{ см}^{-1}$ , відповідні S – S, C = O і S – Н зв'язків покриття ДМСК на поверхні магнетиту.

Методом титрування (Кімбола-Крамера-Ріда), заснованим на реакції  $2\text{RSH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{RSSR} + 2\text{HI}$  показано, що концентрація активних -SH груп в наноккомпозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  становить 2,4 ммоль/г ( $18,5\text{ мкмоль}/\text{м}^2$ ) при  $S_{\text{пит}}$  НК  $130\text{ м}^2/\text{г}$ .

В ІЧ-спектрах наноккомпозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (рис. 2.3.1., б) реєстрували смуги поглинання (СП)  $1052$  і  $1108\text{ см}^{-1}$ , характерні при утворенні полімерної структури Si-O-Si.

В результаті модифікування магнетиту  $\gamma$ -амінопропілсилоксаном поверхня набуває основних властивостей за рахунок щеплення  $\gamma$ -амінопропільних груп.

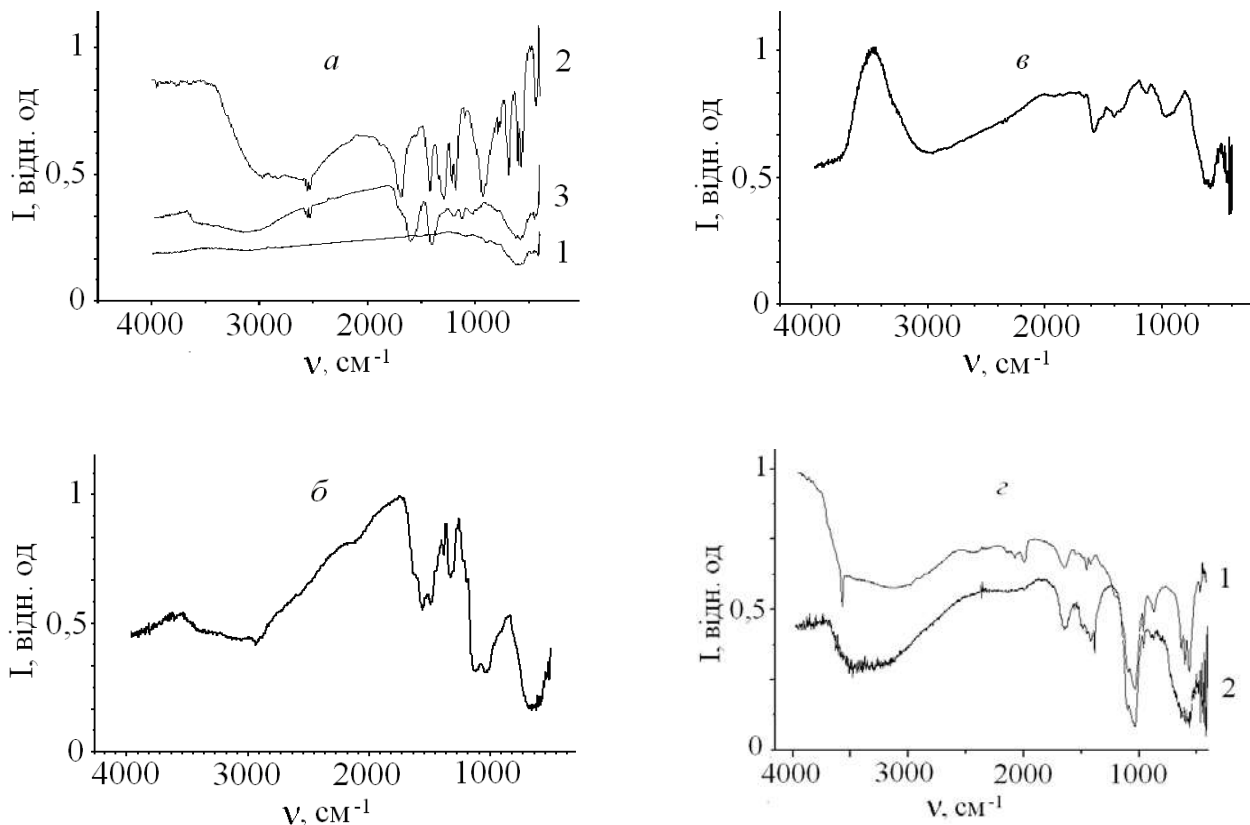


Рис. 2.3.1. ІЧ – Фур'є спектри: *а* – магнетиту (1), ДМСК (2), нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (3); *б* –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ; *в* –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ ; *г* – гідроксиапатиту (1), нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2).

В ІЧ Фур'є-спектрах нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$  (рис. 2.3.1, *в*) спостерігаються смуги, що відповідають коливанням груп полімерного покриття. Дифузна СП (максимум в області  $2989\text{ см}^{-1}$ ) обумовлена перекриванням декількох смуг, пов'язаних з валентними коливаннями  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{NH}_2$  груп поліакриламідів. Інтенсивна СП  $1585\text{ см}^{-1}$  відноситься до валентних коливань  $\text{C}=\text{O}$  амідної групи, з боку низьких частот крило цієї смуги при  $1521\text{ см}^{-1}$  можна віднести до деформаційних коливань  $\text{NH}_2$  груп. СП  $1407$  і  $1359\text{ см}^{-1}$  характеризують симетричні і антисиметричні деформаційні коливання  $\text{CH}_2$  груп, а також деформаційні коливання  $\text{CH}$  груп. СП  $1130\text{ см}^{-1}$  відноситься до  $\text{C}-\text{N}$  деформаційних коливань амідної групи. СП невеликої інтенсивності в області  $980 - 560\text{ см}^{-1}$  можуть бути пов'язані з оксидами заліза, що утворюються на поверхні магнітних частинок при даному методі формування шару ПАА.

Аналіз ІЧ-спектрів зразків  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (рис. 2.3.1, з) свідчить, що широка смуга поглинання в області  $3500\text{ см}^{-1}$  відповідає валентним коливанням ОН-груп поверхні нанокompозиту. СП в області  $1380\text{ см}^{-1}$ , відсутня в спектрі магнетиту, відповідає валентним коливанням зв'язків Р-О. СП  $1645\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні нанокompозиту. СП при  $1460\text{ см}^{-1}$  відноситься до деформаційних коливань ОН-груп, а також вказує на наявність в структурі зразка груп  $\text{CO}_3^{2-}$ . СП в області  $1095\text{-}1100\text{ см}^{-1}$  належить коливань груп  $\text{PO}_4^{3-}$  і  $\text{HPO}_4^{2-}$  структури гідроксиапатиту. СП в області  $800\text{ - }500\text{ см}^{-1}$  відносяться до деформаційних коливань Fe - ОН груп магнетиту. При термообробці відбувається руйнування водневих зв'язків і видалення фізично адсорбованої води, однак, завдяки високій термічній стійкості зв'язку ОН-груп з катіоном ГА, інтенсивність СП, пов'язаних з цією групою, не знижується (132).

Методом термодесорбції азоту визначено питому поверхню магніточутливих нанокompозитів, а методом термогравіметричного аналізу та шляхом титрування визначено кількість реакційних функціональних груп (табл. 2.3.1).

Таблиця 2.3.1.

Дані щодо питомої площі поверхні та кількості реакційних функціональних груп на поверхні нанокompозитів.

Композит	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Кількість реакційних груп на поверхні $\text{ммоль}/\text{г}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	90	-ОН 2,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$	110	-ОН 2,2
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$	130	-SH 2,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{АПС}$	90	-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 2,4
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$	24	-NH <sub>2</sub> 1,8

#### 2.4. Вибір зразків на основі високодисперсного кремнезему; синтез нанокompозиту $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$

Важливим досягненням вітчизняної науки є створення асортименту адсорбційних матеріалів широкого функціонального призначення на основі

нанорозмірного кремнезему і його модифікованих форм та технологій їх промислового виробництва. Зокрема, в Інституті хімії поверхні НАН України під керівництвом академіка НАН України О.О. Чуйка створено медичний препарат сорбційної дії «Силікс» (аналоги – «Силард», «Силард-П») (133).

Препарат «Силікс» є фракцією високодисперсного діоксиду кремнію, належить до фармакологічної групи ентеросорбентів, зв'язує та виводить із організму токсини екзогенного та ендогенного походження, харчові і бактеріальні алергени, мікробні ендотоксини, токсичні продукти процесів гниття білків у кишечнику. Сприяє транспорту з внутрішнього середовища організму (кров, лімфа, інтерстицій) в шлунково-кишковий тракт (за рахунок концентраційних та осмотичних градієнтів) різноманітних токсичних середніх молекул, олігопептидів, амінів та інших речовин з наступним виведенням їх з організму (134).

Задачі роботи включали дослідження адсорбційних властивостей нанорозмірного  $\text{SiO}_2$  по відношенню до комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II). Вибір кремнезему зумовлено його неорганічною природою, унікальними фізико-хімічними властивостями, прийнятною біосумісністю, накопиченим досвідом у галузі модифікування поверхні, широким застосуванням у різних галузях медицини, можливістю налагодження промислового впровадження адсорбентів на основі нанорозмірного  $\text{SiO}_2$ .

В якості зразків для досліджень використано пірогенний нанорозмірний кремнезем марки А-300 виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні НАН України, який є субстанцією для виробництва медичного препарату «Силікс», асортименту його похідних (силоглукан, фітосилікс, лізосил, лізетокс, флотоксан тощо) та широко виристовується в інших галузях промисловості. Так, немодифіковані пірогенні кремнеземи можна безпосередньо застосовувати як високоякісні наповнювачі при виготовленні гум, пластмас, штучної шкіри, як згущувачі рідин (фарби, консистентні мастила, клеї, герметики та ін.), в якості носіїв активних речовин (медицина, парфюмерія), антизлежувачів сипучих матеріалів, а також в радіoeлектроніці, текстильній промисловості тощо.

Питома поверхня високодисперсного кремнезему складала  $S \sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$ , концентрація функціональних -ОН груп становила  $\sim 7 - 9,5 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ . Дослідженнями морфології виявлено відсутність пористості первинних частинок та їх схильність до агрегації і агломерації (87, 135).

Синтез нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  здійснювали за аналогічною описаній вище методикою згідно схеми:



ІЧ-Фур'є спектроскопічні дослідження представлено на рис. 2.4.1.

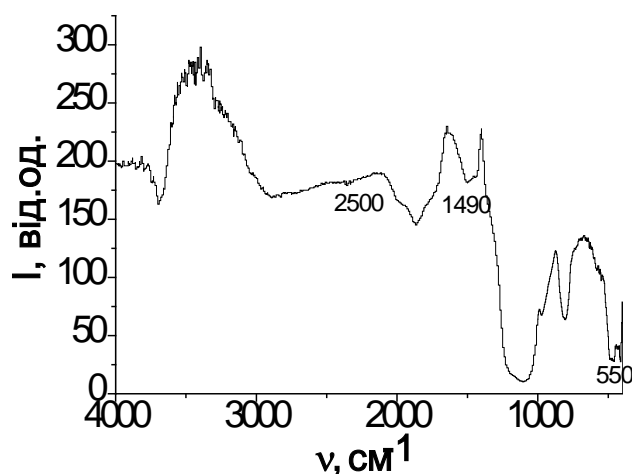


Рис 2.4.1. ІЧ - Фур'є спектр нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Вихідною речовиною для синтезу було використано медичний препарат сорбційної дії «Силікс» (133-135). Наявність ДМСК та утворення оболонки на поверхні нанодисперсного кремнезему підтверджено ІЧ-Фур'є спектроскопічними дослідженнями в діапазоні  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  та методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

На спектрі нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  спостерігаються три основні групи смуг при  $\sim 550 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sim 1490 - 1442 \text{ см}^{-1}$  і  $2500 \text{ см}^{-1}$ , які характеризують, відповідно, S - S, C = O та S - H зв'язки ДМСК-покриття на поверхні кремнезему, а також смуги поглинання  $1110 - 1020 \text{ см}^{-1}$  відповідають валентним коливанням Si - O груп поверхні  $\text{SiO}_2$  (87).

## Висновки до розділу II

Здійснено хімічне конструювання наноструктур на основі високодисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Архітектура синтезованих нанокompозитів характеризується наявністю магніточутливого «ядра» – носія, поверхню якого модифіковано біосумісним покриттям неорганічної або органічної природи.

Зокрема, проведено синтез нанорозмірного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $d_{\text{сер.}} = 8 - 12$  нм;  $H_c = 54$  Е,  $\sigma_s = 54,2$  Гс·см<sup>3</sup>/Г). Виконано модифікування поверхні наночастинок магнетиту гідроксиапатитом,  $\gamma$ -амінопропілтриетоксисиланом, поліакриламідом та мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою. Здійснено модифікування поверхні нанорозмірного кремнезему мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою.

Хімічну будову, а також властивості синтезованих НК досліджено комплексом фізичних та хімічних методів, що дозволяє використання зразків для виконання наступних завдань дисертаційної роботи.



### РОЗДІЛ III. АДСОРБЦІЙНА ІММОБІЛІЗАЦІЯ *ЦИС*- ДИХЛОРДІАМІНПЛАТИНИ МАГНІТОЧУТЛИВИМИ НАНОСТРУКТУРАМИ З РІЗНОЮ ПРИРОДОЮ ПОВЕРХНІ

#### 3.1. Адсорбція *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхні немодифікованого магнетиту

pH – потенціометричні вимірювання проводили на приладі іонімір І – 160М із скляним електродом порівняння за кімнатної температури. Для pH – метрії було використано ацетатно – аміачну буферну суміш з діапазоном pH 1 – 12, яку готували за рекомендацією (125).

На рис. 3.1.1 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  на поверхні немодифікованого магнетиту від pH середовища розчину. Ступінь вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  на поверхні магнетиту  $R = 76,8\%$ , а  $A = 6,5$  мг/г при pH = 6,9 – 7,1. Найкраще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається при pH 1,5 – 9,9. Вочевидь, це пов'язано з багатостадійними процесами гідролізу комплексу *цис*-дихлордіамінплатини (II) з утворенням аквакомплексів та подальшим комплексоутворенням на поверхні нанорозмірного магнетиту, а також, можна припустити, що в сильноокислих розчинах руйнується вихідний магнетит з одного боку, а з іншого, можлива конкуруюча адсорбція йонів  $H^+$  на поверхні  $Fe_3O_4$ ; а сильно лужне середовище не сприяє проходженню процесу адсорбції. Ще при великих значеннях pH можливе осадження вихідного комплексу платини.

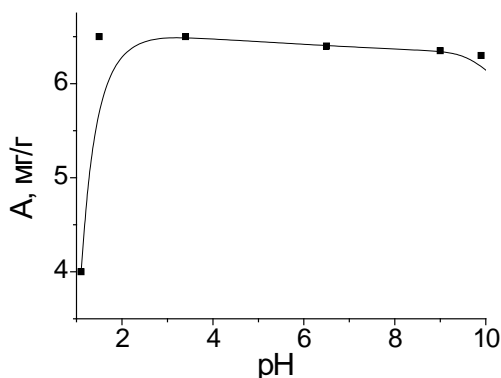


Рис 3.1.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  на поверхні магнетиту від pH середовища.

Експериментальні значення адсорбційної ємності і ступеня вилучення, та їх залежності від рН середовища наведені в таблиці 3.1.1.

На рис. 3.1.2 показано залежність адсорбції комплексів платини від часу контакту на поверхні адсорбента. Значна частина речовини адсорбується за перші 10 – 30 хв, що вказує на високу функціональність адсорбента та значну активність поверхні. Практично через 60 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів на поверхні магнетиту.

Таблиця 3.1.1.

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  на поверхні магнетиту від рН середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,1	27,1	4,0	46,9	148
1,5	11,9	6,5	76,7	546
3,4	11,9	6,5	76,8	546
6,5	12,8	6,4	74,9	500
9,0	13,8	6,2	72,9	450
9,9	13,4	6,3	73,8	470
12,2	21,1	5,0	58,6	237

В таблиці 3.1.2 наведені експериментальні характеристики залежності адсорбції від часу контакту.

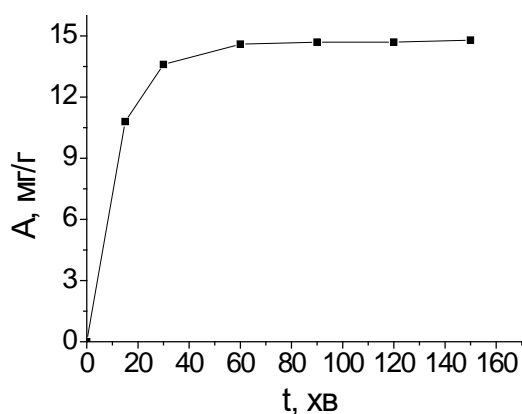


Рис 3.1.2. Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $Fe_3O_4$ .

Максимальне значення  $R = 89,0 \%$  досягається через 60 хв від часу контакту розчину *цис*-дихлордіамініплатини (II) з  $C_0 = 100$  мг/л при  $pH = 6,9$  (табл. 3.1.2).

Таблиця 3.1.2.

Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $Fe_3O_4$ ,  $C_0 = 100$  мг/л,  $pH = 6,9$ ,  $T = 298$  К,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл.

$C_p$ , мг/л	$t$ , хв	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
13,3	10	86,7	10,8	812
12,6	30	87,4	13,6	1079
12,4	60	87,6	14,6	1177
12,0	90	88,0	14,7	1225
11,8	120	88,2	14,7	1246
11,0	150	89,0	14,8	1345

На рис. 3.1.3 показано ізотеру адсорбції *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  (в перерахунку на іони платини(II)). Для досліджень було використано діапазон концентрацій речовини 10 – 300 мг/л. З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації комплексів  $Pt^{2+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізоТЕРМИ може бути описана рівнянням ізоТЕРМИ Ленгмюра, яке справедливе для адсорбенту з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

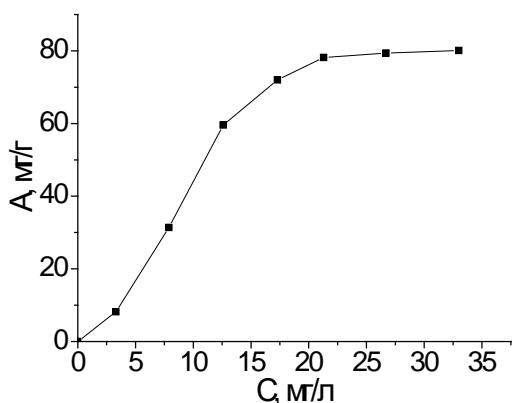


Рис. 3.1.3. ІзоТерма адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $Fe_3O_4$ .

Як показано в таблиці 3.1.3, адсорбційна ємність комплексів  $Pt^{2+}$  ( $A$ , мг/г) та ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 300$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять відповідно:  $A = 80,1$  мг/г,  $R = 89,0\%$ ,  $E = 2430$  мл/г. Одержані результати свідчать про адсорбційну активність поверхні магнетиту.

Таблиця 3.1.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $Fe_3O_4$ , рН = 6,9.

$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
30,6	3,3	8,2	2485
112,6	7,9	31,4	3975
211,3	12,6	59,6	4730
257,3	17,3	72,0	4162
282,0	21,3	78,2	3671
291,4	26,7	79,4	2974
300,0	33,0	80,1	2427

### 3.2.Адсорбція *цис*-дихлордіамінплатини (II) наноккомпозитом $Fe_3O_4$ /гідроксиапатит ( $Fe_3O_4$ /ГА)

На рис. 3.2.1 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  синтезованим магніточутливим композитом  $Fe_3O_4$ /ГА від рН середовища розчину.

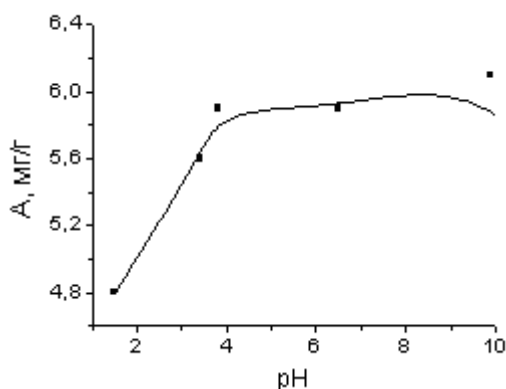


Рис 3.2.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  наноккомпозитом  $Fe_3O_4$ /ГА від рН середовища.

Ступінь вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  адсорбентом  $Fe_3O_4$ /гідроксиапатит  $R = 71,2\%$ , а  $A = 6,1$  мг/г при  $pH = 9,9$  в порівнянні з чистим магнетитом, менший відсоток сорбції. Найкраще вилучення йонів  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається при  $pH$  3,8 – 9,9.

В діапазоні  $pH$  1,1 – 1,5 може руйнуватися гідроксиапатитне покриття, що, в свою чергу, знижує можливість вилучати комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину, а сильно лужне середовище не сприяє проходженню процесу адсорбції. Експериментальні значення величини адсорбції і ступеня вилучення, та їх залежності від  $pH$  середовища показано в таблиці 3.2.1.

Таблиця 3.2.1.

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4$ /ГА від  $pH$  середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

$pH$	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	22,4	4,8	56,1	214
3,4	17,6	5,6	65,6	318
3,8	15,9	5,9	68,9	376
6,5	15,7	5,9	69,2	376
9,9	14,7	6,1	71,2	415
12,2	20,6	5,1	59,6	248

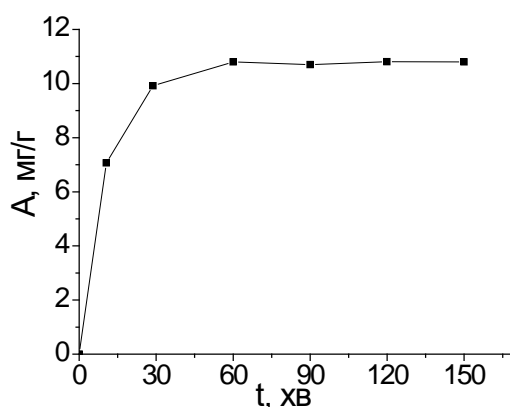


Рис 3.2.2. Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні наноконкомпозиту  $Fe_3O_4$ /ГА.

На рис. 3.2.2 показано залежність адсорбції комплексів платини від часу контакту на поверхні адсорбента. Значна частина речовини адсорбується за

перші 20 – 30 хв, що вказує на високу функціоналізацію адсорбента та значну активність поверхні. Практично через 60 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів на поверхні магнетит/гідроксиапатит.

Експериментальні характеристики залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК показано в табл. 3.2.2. Максимальне значення  $R = 64,8 \%$  досягається через 150 хв від часу контакту розчину *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  з  $C_0 = 100$  мг/л при  $pH = 6,9$ . На рис. 3.2.3 показано ізотеру адсорбції *цис* – дихлордіамінплатини (II) (в перерахунку на іони  $Pt^{2+}$ ).

Таблиця 3.2.2.

Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/ГА$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $pH = 6,9$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

$C_p$ , мг/л	$t$ , хв	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
36,2	10	63,8	7,1	196
35,2	30	64,8	9,9	281
35,2	60	64,8	10,8	307
35,3	90	64,7	10,7	303
36,0	120	64,0	10,8	300
35,2	150	64,8	10,8	307

З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації комплексів  $Pt^{2+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізоТЕРМИ, справедлива для адсорбенту з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами, і описується рівнянням ізоТЕРМИ Ленгмюра.

Як показано в таблиці 3.2.3, адсорбційна ємність комплексів  $Pt^{2+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 300$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять відповідно:  $A = 54,0$  мг/г,  $R = 64,8\%$ ,  $E = 450$  мл/г.

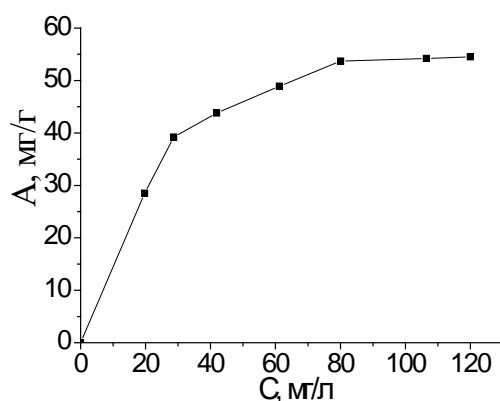


Рис 3.2.3. Ізотерма адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $Fe_3O_4/GA$ .

Одержані результати свідчать про адсорбційну активність НК магнетит/гідроксиапатит, хоча і дещо меншу, в порівнянні із поверхнею чистого магнетиту, хоча, питома площа поверхні та кількість функціональних груп на поверхні магнетиту та НК є практично однаковою.

Таблиця 3.2.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні нанокompозиту  $Fe_3O_4/GA$ , pH = 6,9.

$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
114,7	19,7	28,5	1447
159,4	28,7	39,2	1366
187,9	41,9	43,8	1045
224,2	61,2	48,9	799
259,4	80,1	53,7	640
287,2	106,5	54,2	509
300,0	120,0	54,0	450

В таблиці 3.2.4 показані зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів синтезованим нанокompозитом  $Fe_3O_4/GA$  в порівнянні з поверхнею чистого магнетиту.

Таблиця 3.2.4.

Зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів НК  $Fe_3O_4/ГА$  в порівнянні з чистим  $Fe_3O_4$  при  $pH = 6,9$ ,  $T = 298\text{ K}$ .

Нанокompозити	Адсорбція $A$ , мг/г	Ступінь вилучення $R$ , %	Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г
$Fe_3O_4$	80,10	89,0	2430
$Fe_3O_4/ГА$	54,00	64,8	450

### 3.3. Адсорбція *цис*-дихлордіаміноплатини (II) нанокompозитом $Fe_3O_4/\gamma$ -амінопропілсилоксан ( $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС)

Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  синтезованим магніточутливим композитом  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від  $pH$  середовища розчину показано на рис. 3.3.1. Ступінь вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  адсорбентом  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС становить:  $R = 85,4\%$ , а  $A = 7,3$  мг/г при  $pH = 6,5 - 6,9$  в порівнянні з чистим магнетитом, дещо більший відсоток сорбції. Активні  $-NH_2$  групи, що містить даний нанокompозит, як відомо, є функціональними; до того ж, за рахунок наявності неподілених електронних пар на атомі Нітрогену, аміногрупи можуть виступати в ролі лігандів в реакціях комплексоутворення за донорно – акцепторним механізмом з іонами дорогоцінних металів, в тому числі, комплексів  $Pt^{2+}$ , які містяться у розчині. Цим, ймовірно, й пояснюється краще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$ .

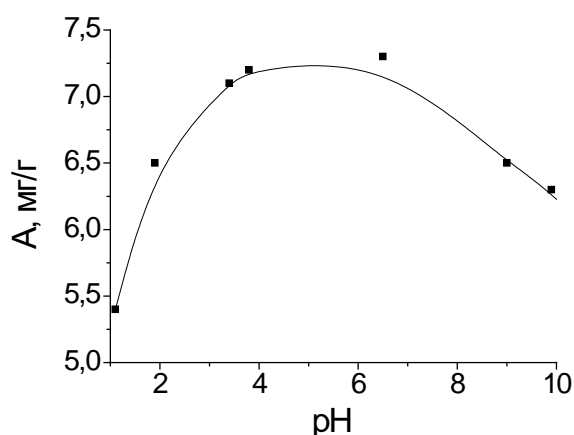


Рис 3.3.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  нанокompозитом  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від  $pH$  середовища.



Найкраще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається в діапазоні рН 3,4 – 6,9.

При рН 6,5 коефіцієнт розподілу ( $E$ , мл/г) близький до тисячі, що може свідчити про високу функціоналізацію магнітокерованого адсорбенту  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС та, значною мірою, швидкому проходженні процесу адсорбції комплексів з розчину (табл. 3.3.1).

Таблиця 3.3.1.

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від рН середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,1	18,9	5,4	63,0	286
1,9	12,3	6,5	75,9	528
3,4	8,3	7,1	83,7	855
3,8	8,2	7,2	83,9	878
6,5	7,5	7,3	85,4	973
9,0	12,1	6,5	76,3	537
9,9	13,2	6,3	74,1	477
12,2	18,7	5,4	63,4	289

На рис. 3.3.2 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту на поверхні адсорбенту. Практично вся частина комплексів  $Pt^{2+}$  адсорбується за перші 10 хв від часу контакту розчину на поверхні композиту (93,2 %), що вказує на високу дисперсність адсорбенту та значну активність функціональної поверхні. Практично через 40 – 60 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів на поверхні  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС. В таблиці 3.3.2 показано експериментальні характеристики залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК. Максимальне значення  $R = 94,3$  % досягається через 90 хв від часу контакту розчину *цис*-дихлордіамінплатини (II) з  $C_0 = 100$  мг/л при рН 6,9.

Коефіцієнт розподілу ( $E$ , мл/г), одержаний при обрахунку за даними кінетичних досліджень перевищує аналогічно одержаний для поверхні чистого

магнетиту (1225 мл/г при 90 хв) в 2,22 рази. Це означає, що функціоналізація поверхні магнетиту  $\gamma$ -амінопропілсилоксаном покращила процеси комплексоутворення та підвищила ємність адсорбента в порівнянні з чистим  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

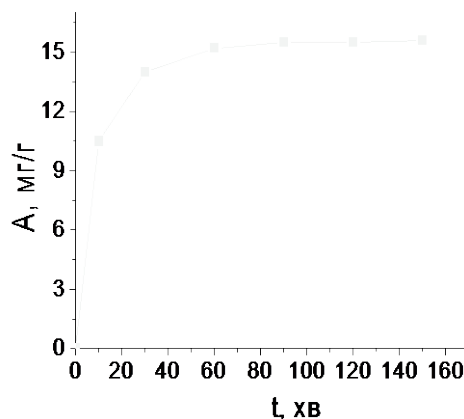


Рис 3.3.2. Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ .

Таблиця 3.3.2.

Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 6,9$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

$C_p$ , мг/л	$t$ , хв	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
6,8	10	93,2	10,5	1544
6,2	30	93,8	14,0	2258
6,0	60	94,0	15,2	2533
5,7	90	94,3	15,5	2719
7,2	120	92,8	15,5	2153
6,2	150	93,8	15,6	2516

На рис. 3.3.3 показано ізотеру адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II). З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації комплексів платини(II) також призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів (ізотерми Ленгмюра).

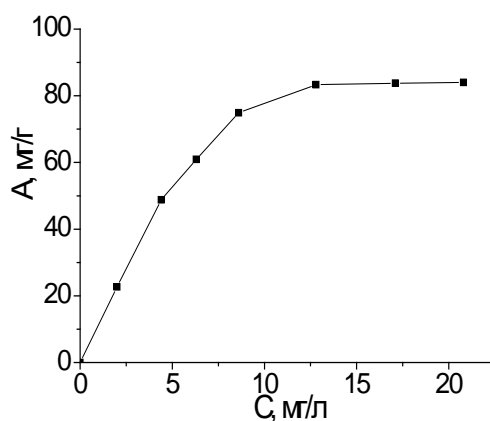


Рис 3.3.3. Ізотерма адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС.

Адсорбційна ємність комплексів  $Pt^{2+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обчислені коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 300$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять:  $A = 84,0$  мг/г,  $R = 93,8\%$ ,  $E = 4200$  мл/г відповідно (табл. 3.3.3). Одержані результати свідчать про адсорбційну активність композиту  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС, дещо вищу, в порівнянні з чистим магнетитом, що пояснюється наявністю функціональних  $NH_2$ -груп на поверхні НК.

Таблиця 3.3.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні нанокompозиту  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС, рН = 6,9.

$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
77,7	2,0	22,7	11350
167,1	4,4	48,8	11090
209,3	6,3	60,9	9670
258,3	8,6	74,9	8710
290,5	12,8	83,3	6510
296,4	17,1	83,8	4900
300,0	20,8	84,0	4200

В таблиці 3.3.4 показано зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів синтезованим наноккомпозитом  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС в порівнянні з на поверхні чистого магнетиту.

Таблиця 3.3.4.

Зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів НК  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС в порівнянні з чистим  $Fe_3O_4$  при  $pH = 6,9$ ,  $T = 298$  К.

Наноккомпозити	Адсорбція $A$ , мг/г	Ступінь вилучення $R$ , %	Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г
$Fe_3O_4$	80,10	89,0	2430
$Fe_3O_4/\gamma$ -АПС	84,00	93,80	4200

### 3.4. Адсорбція *цис*-дихлордіамінплатини (II) наноккомпозитом $Fe_3O_4$ /поліакриламід ( $Fe_3O_4$ /ПАА)

На рис. 3.4.1 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  синтезованим магніточутливим композитом  $Fe_3O_4$ /ПАА від  $pH$  середовища розчину. Ступінь вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  адсорбентом  $Fe_3O_4$ /ПАА становить:  $R = 88,7$  %, а  $A = 7,57$  мг/г при  $pH = 6,5 - 6,9$  в порівнянні з чистим магнетитом, дещо більший відсоток сорбції.

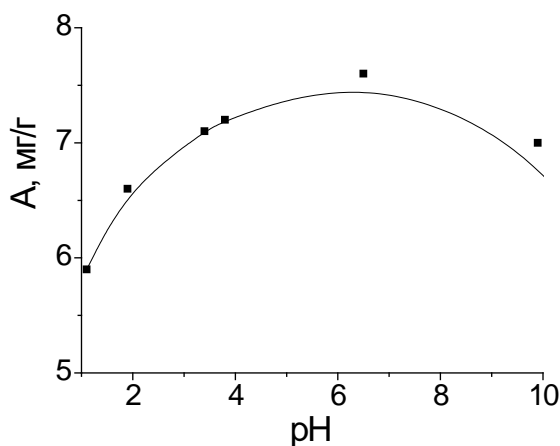


Рис 3.4.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  наноккомпозитом  $Fe_3O_4$ /ПАА від  $pH$  середовища.

Активні амідні  $-NH_2$  групи, що містить даний наноккомпозит, як відомо, також є функціональними; до того ж, за рахунок наявності неподілених

електронних пар на атомі Нітрогену, аміногрупи можуть виступати в ролі лігандів в реакціях комплексоутворення з іонами дорогоцінних металів, в тому числі, комплексів  $Pt^{2+}$ , які містяться у розчині. Цим, ймовірно, й пояснюється краще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$ . Найкраще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається в діапазоні рН 3,4 – 6,9.

Експериментальні значення адсорбції і ступеня вилучення, та їх залежності від рН середовища показано в таблиці 3.4.1.

При рН 6,5 коефіцієнт розподілу ( $E$ , мл/г) більший за тисячу, що може свідчити про високу функціоналізацію та дисперсність магнітокерованого адсорбенту  $Fe_3O_4/П\text{АА}$  та, значною мірою, швидкому проходженні процесу адсорбції комплексів з розчину (табл. 3.4.1).

*Таблиця 3.4.1.*

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/П\text{АА}$  від рН середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,1	15,6	5,9	69,5	378
1,9	11,5	6,6	77,6	574
3,4	9,0	7,1	82,5	789
3,8	8,0	7,2	84,3	900
6,5	5,8	7,6	88,7	1310
9,9	9,4	7,0	81,6	745
12,2	18,9	5,4	63,1	286

На рис. 3.4.2 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту на поверхні адсорбенту. Практично вся частина комплексів  $Pt^{2+}$  адсорбується за перші 30 хв від часу контакту розчину на поверхні композиту (92,3 %), що вказує на високу дисперсність НК та значну більшу активність поверхні. Практично через 40 – 60 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів на поверхні  $Fe_3O_4/П\text{АА}$  (табл. 3.4.2). Максимальне значення  $R = 99,9$  % досягається через 150 хв від часу контакту розчину *цис*-дихлордіамінплатини (II) з  $C_0 = 100$  мг/л при рН 6,9.

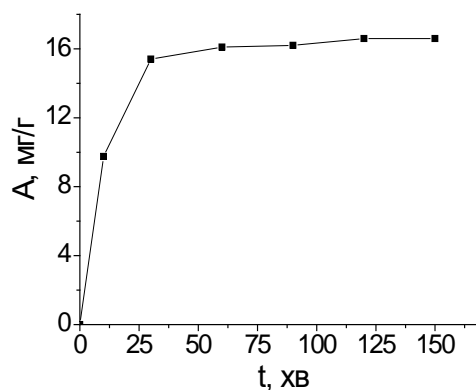


Рис 3.4.2. Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні нанокompозиту  $Fe_3O_4/ПAA$ .

Коефіцієнт розподілу ( $E$ , мл/г), одержаний при обрахунку за даними кінетичних досліджень перевищує аналогічно одержаний для поверхні чистого магнетиту (1225 мл/г при 90 хв) в 5,29 рази. Це означає, що функціоналізація поверхні магнетиту поліакриламідом дозволяє підвищити адсорбційні властивості НК в порівнянні з чистим  $Fe_3O_4$ .

Таблиця 3.4.2.

Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/ПAA$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $pH = 6,9$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

$C_p$ , мг/л	$t$ , хв	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
41,5	10	58,5	9,75	234
7,7	30	92,3	15,4	2000
3,3	60	96,7	16,1	4879
2,5	90	97,5	16,2	6480
0,4	120	99,6	16,6	41500
0,1	150	99,9	16,6	166000

На рис. 3.4.3 показано ізотеру адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II). Через те, що адсорбційна іммобілізація комплексів платини(II) при  $C_0 = 300$  мг/л не виходила на насичення, було збільшено робочий діапазон концентрації до 370 мг/л. З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації

комплексів платини(II) призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів.

Адсорбційна ємність комплексів  $Pt^{2+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 367,0$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять:  $A = 109,5$  мг/г,  $R = 99,9$  %,  $E = 54750$  мл/г відповідно (табл. 3.4.3).

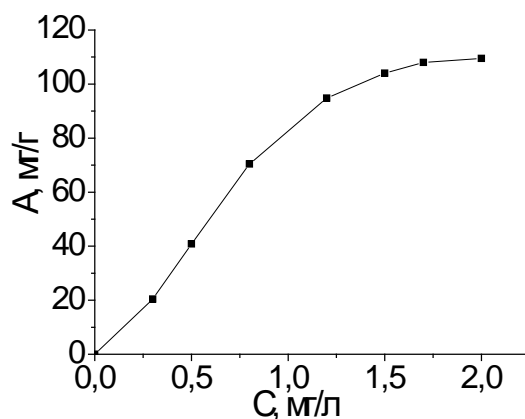


Рис 3.4.3. Ізотерма адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $Fe_3O_4$ /ПАА.

Найвищі параметри адсорбції, зафіксовані на композитах  $Fe_3O_4$ /ПАА, що може бути обумовлено наявністю об'ємної пористої структури поліакриламідного покриття, характерної для використаного способу полімеризації (5).

Таблиця 3.4.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні нанокompозиту  $Fe_3O_4$ /ПАА, рН = 6,9.

$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
68,3	0,3	20,4	68000
136,5	0,5	40,8	81600
235,5	0,8	70,4	88000
317,2	1,2	94,8	79000
348,2	1,5	104,0	69333
361,7	1,7	108,0	63529
367,0	2,0	109,5	54750

В таблиці 3.4.4 показано зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів синтезованим наноккомпозитом  $Fe_3O_4/П\text{АА}$  в порівнянні з поверхнею чистого магнетиту.

Таблиця 3.4.4.

Зведені дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів НК  $Fe_3O_4/П\text{АА}$  в порівнянні з чистим  $Fe_3O_4$  при  $pH = 6,9$ ,  $T = 298\text{ K}$ .

Наноккомпозити	Адсорбція $A$ , мг/г	Ступінь вилучення $R$ , %	Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г
$Fe_3O_4$	80,10	89,0	2430
$Fe_3O_4/П\text{АА}$	109,5	99,9	54750

### 3.5. Адсорбція *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхні пірогенного кремнезему

На рис. 3.5.1 показано залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  на поверхні пірогенного кремнезему від  $pH$  середовища розчину. Ступінь вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  адсорбентом  $SiO_2$  становить:  $R = 81,0\%$ , а  $A = 6,9$  мг/г при  $pH = 6,5 - 6,9$  в порівнянні з поверхнею чистого магнетиту, дещо більший відсоток сорбції, що, можливо, пояснюється більш розвиненою питомою площею поверхні  $SiO_2$ . Найкраще вилучення комплексу  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається в діапазоні  $pH\ 3,4 - 9,9$  (табл. 3.5.1).

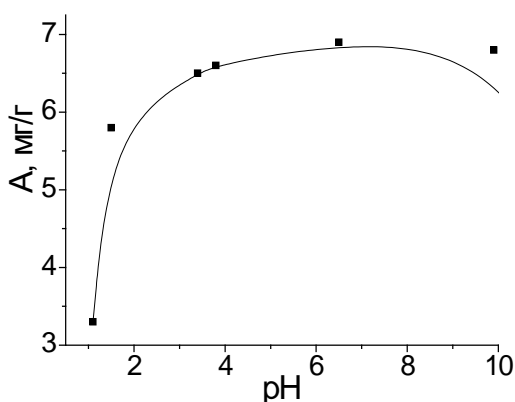


Рис 3.5.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  наноккомпозитом  $SiO_2$  від  $pH$  середовища.



В сильно лужному середовищі може руйнуватися кремнезем, оскільки за хімічною природою  $\text{SiO}_2$  є кислотним оксидом, що може частково взаємодіяти з розчинами лугів, утворюючи силікати складної будови, що, в свою чергу, призводить до зменшення можливості адсорбувати комплекси  $\text{Pt}^{2+}$ .

Таблиця 3.5.1.

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  з розчину на поверхні НК від рН середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,1	31,1	3,3	39,0	106
1,5	16,2	5,8	68,2	358
3,4	12,2	6,5	76,2	533
3,8	12,8	6,4	75,0	500
6,5	9,7	6,9	81,0	711
9,9	10,2	6,8	80,0	667
12,2	25,1	4,3	50,9	171

На рис. 3.5.2 показано залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту на поверхні пірогенного кремнезему. Практично вся частина комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  адсорбується за перші 20 – 30 хв від часу контакту розчину на поверхні кремнезему.

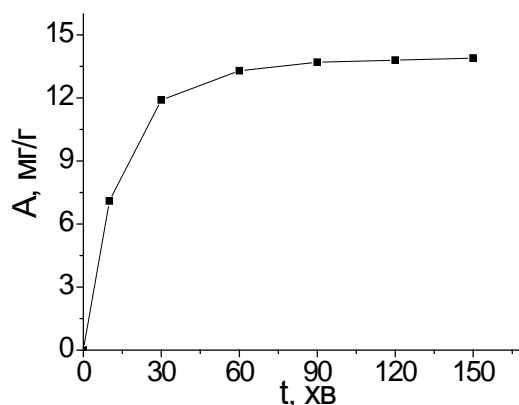


Рис 3.5.2. Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

Практично через 60 – 80 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів на поверхні  $SiO_2$ . Максимальне значення  $R = 83,4 \%$  досягається через 150 хв від часу контакту розчину *цис*-дихлордіамінплатини (II) з  $C_0 = 100$  мг/л при  $pH = 6,9$  (табл. 3.5.2).

Таблиця 3.5.2.

Залежність адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $SiO_2$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $pH = 6,9$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

$C_p$ , мг/л	$t$ , хв	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
19,2	10	80,8	7,1	370
18,6	30	81,4	11,9	640
18,4	60	81,6	13,3	723
18,0	90	82,0	13,7	761
17,2	120	82,8	13,8	802
16,6	150	83,4	13,9	837

На рис. 3.5.3 показано ізотеру адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II). З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації комплексів  $Pt^{2+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів.

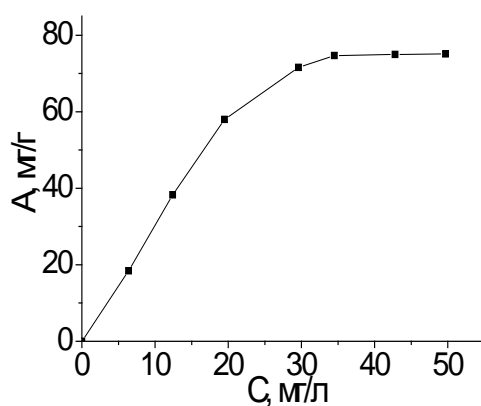


Рис 3.5.3. Ізотерна адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $SiO_2$ .

Адсорбційна ємність комплексів  $Pt^{2+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації

вихідного розчину  $C_0 = 300,0$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, становлять:  $A = 75,1$  мг/г,  $R = 83,4$  %,  $E = 1510$  мл/г відповідно (табл. 3.5.3).

Таблиця 3.5.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні  $SiO_2$ , pH = 6,9.

$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
67,7	6,4	18,4	2875
140,1	12,4	38,3	3089
212,8	19,5	58,0	2974
268,3	29,6	71,6	2419
283,5	34,5	74,7	2165
292,8	42,8	75,0	1752
300	49,7	75,1	1511

### 3.6. Адсорбція *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ нанокompозитами $Fe_3O_4$ /мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота ( $Fe_3O_4$ /ДМСК) та $SiO_2$ / мезо-2,3-димеркаптосукцинова кислота ( $SiO_2$ /ДМСК)

На рис. 3.6.1 і на рис. 3.6.2 показано залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  синтезованим магніточутливим композитом  $Fe_3O_4$ /ДМСК та, в якості порівняння, немагнітним синтезованим адсорбентом  $SiO_2$ /ДМСК від pH середовища розчину.

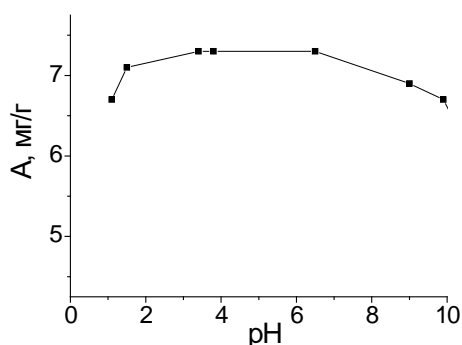


Рис 3.6.1. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  НК  $Fe_3O_4$ /ДМСК від pH середовища.

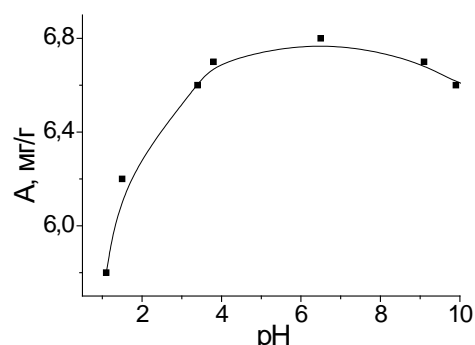


Рис 3.6.2. Графік залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  НК  $SiO_2$ /ДМСК від pH середовища.

Ступінь вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  адсорбентом  $Fe_3O_4/ДМСК$  становить:  $R = 85,6 \%$ , а  $A = 7,3$  мг/г при  $pH = 6,5 - 6,9$ , а композитом  $SiO_2/ДМСК$ :  $R = 80,4 \%$ , а  $A = 6,8$  мг/г при  $pH = 6,5 - 6,9$  відповідно.

В порівнянні з поверхнею чистого магнетиту та кремнезему, дещо більший відсоток сорбції. Найкраще вилучення комплексів  $Pt^{2+}$  із розчинів відбувається в діапазоні  $pH$  3,4 – 9,9 нанокомпозитом  $Fe_3O_4/ДМСК$ , а при  $pH$  3,8 – 9,9 для композиту  $SiO_2/ДМСК$  (табл. 3.6.1).

В діапазоні  $pH$  1,1 – 1,9 може частково руйнуватися магнітне ядро адсорбента – магнетит, що в свою чергу, може призвести до руйнування всього композиту, а це призводить до зменшення можливості вилучати комплекси  $Pt^{2+}$  з розчину, а сильно лужне середовище також дезактивує процес адсорбції. Хоча сильно кисле середовище меншою мірою руйнує синтезований  $SiO_2/ДМСК$ , проте адсорбція комплексів  $Pt^{2+}$  також відбувається гірше.

Таблиця 3.6.1.

Дані щодо залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/ДМСК$  та НК  $SiO_2/ДМСК$  від  $pH$  середовища  $C_0 = 51,2$  мг/л,  $T = 298$  К.

Композити								
pH	$Fe_3O_4/ДМСК$				$SiO_2/ДМСК$			
	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,1	10,8	6,7	78,9	620	16,1	5,8	68,4	360
1,5	8,5	7,1	83,4	835	14,1	6,2	72,4	440
3,4	7,5	7,3	85,4	973	11,6	6,6	77,2	569
3,8	7,0	7,3	86,2	1043	12,0	6,5	76,4	542
6,5	7,3	7,3	85,6	1000	10,0	6,8	80,4	680
9,0	9,5	6,9	81,3	726	11,8	6,5	76,9	551
9,9	10,7	6,7	79,1	626	12,3	6,5	75,9	528
12,2	23,7	4,6	53,6	194	11,1	6,7	68,3	604

На рис. 3.6.3 та на рис. 3.6.4 показано залежності адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  від часу контакту на поверхні НК. Практично вся частина комплексів  $Pt^{2+}$

адсорбується за перші 30 – 60 хв від часу контакту розчину з на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та за 90 – 150 хв на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

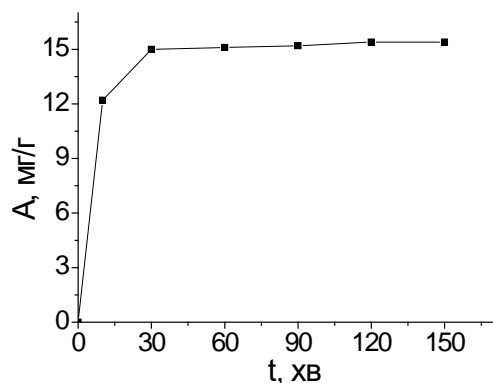


Рис 3.5.3. Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

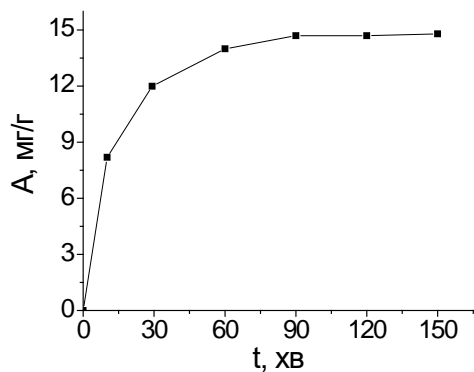


Рис 3.5.4. Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Максимальне значення  $R = 92,7\%$  для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  досягається через 150 хв від часу контакту розчину *цис*-дихлордіамінплатини (II), а для  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$   $R = 89,1\%$  відповідно при тому ж часі контакту адсорбента з розчином з  $C_0 = 100$  мг/л при  $\text{pH} = 6,9$  та температури  $25^\circ\text{C}$  (298 K) (табл. 3.6.2).

Таблиця 3.6.2.

Залежність адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 6,9$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Композити								
t, хв	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$				$\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$			
	$C_p$ , мг/л	R, %	A, мг/г	E, мл/г	$C_p$ , мг/л	R, %	A, мг/г	E, мл/г
10	26,9	73,1	12,2	453	24,2	75,8	8,1	335
30	10,0	90,0	15,0	1500	18,1	81,9	12,0	663
60	9,5	90,5	15,1	1589	15,9	84,1	14,0	880
90	8,6	91,4	15,2	1767	11,9	88,1	14,7	1235
120	7,6	92,4	15,4	2026	11,5	88,5	14,7	1278

150	7,3	92,7	15,4	2109	10,9	89,1	14,8	1358
-----	-----	------	------	------	------	------	------	------

Коефіцієнт розподілу ( $E$ , мл/г), одержаний при обрахунку за даними кінетичних досліджень для композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  перевищує аналогічно одержаний для поверхні чистого магнетиту (1345 мл/г при 150 хв) в 1,57 раз,  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  в 1,62 рази в порівнянні з чистим пірогенним кремнеземом (837 мл/г при 150 хв). Це можна пояснити формуванням більш стійких комплексів платини з тіольними групами.

На рис. 3.6.5 та на рис. 3.6.6 показано ізоТЕРМИ адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II). З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонів платини(II) призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів.

Адсорбційна ємність комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 300,0$  мг/л, наважки 0,1 г та об'єму 30 мл, для нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  становлять:  $A = 83,4$  мг/г,  $R = 92,7$  %,  $E = 3720$  мл/г, а для  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ :  $A = 80,2$  мг/г,  $R = 89,1$  %,  $E = 2450$  мл/г (табл. 3.6.3).

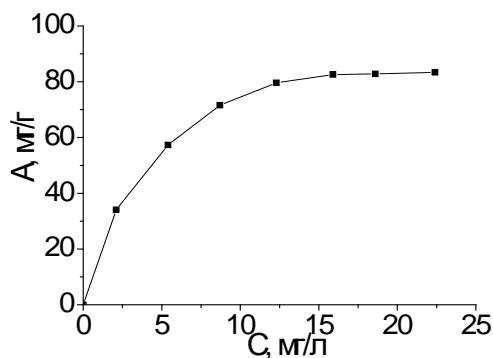


Рис 3.6.5. ІзоТЕРМА адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

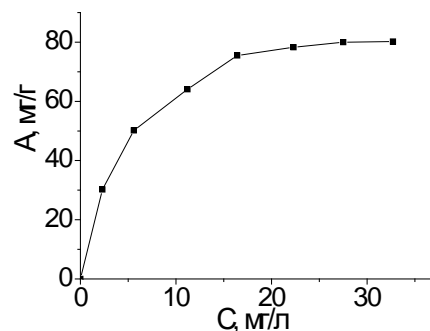


Рис 3.6.6. ІзоТЕРМА адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  з розчину на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Таким чином, кращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  в порівнянні з поверхнями магнетиту та кремнезему. Механізм адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхні синтезованих наноструктур може бути

пов'язаним, зокрема, з наявністю –SH груп на поверхні нанокompозитів. Як відомо, наявність функціональних груп на поверхні наноструктур може зумовлювати механізми адсорбції, пов'язані з іонним обміном та комплексоутворенням (87, 136).

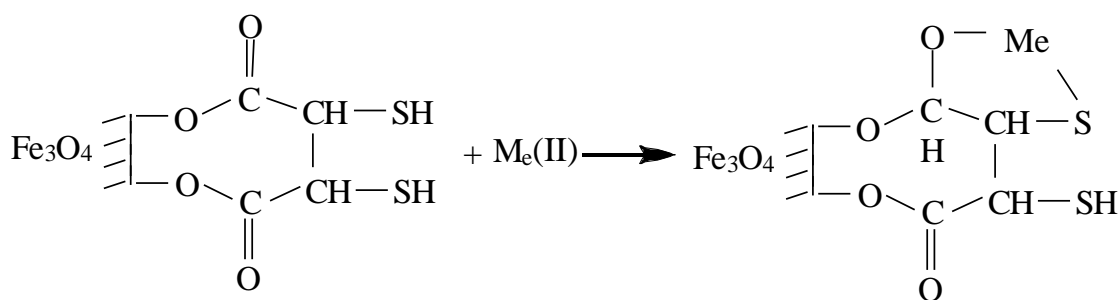
Таблиця 3.6.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з розчину поверхнями НК  $Fe_3O_4$ /ДМСК та НК  $SiO_2$ /ДМСК, pH = 6,9.

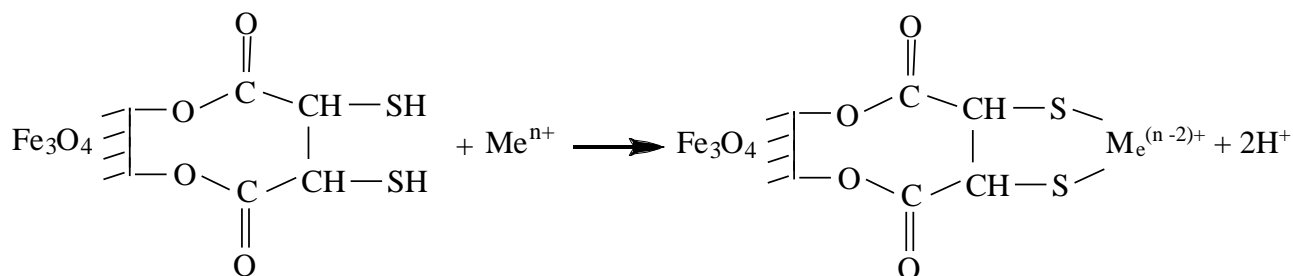
Композити							
$Fe_3O_4$ /ДМСК				$SiO_2$ /ДМСК			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
115,8	2,1	34,1	16238	103,0	2,3	30,2	13130
196,4	5,4	57,3	10611	172,9	5,6	50,2	8964
247,4	8,7	71,6	8230	224,9	11,2	64,1	5723
277,6	12,3	79,6	6471	268,1	16,4	75,5	4604
291,2	15,9	82,6	5195	283,3	22,3	78,3	3511
294,6	18,6	82,8	4452	294,2	27,5	80,0	2909
300,0	22,4	83,4	3723	300,0	32,7	80,2	2452

Крім того, відомо, що хелати всіх димеркапто-хелатуючих агентів утворюються при координуванні обох атомів Сульфуру з металом або металоїдом (136). Так, наприклад, експериментами з використанням ЯМР і ІЧ-спектрометрії в поєднанні з потенціометричним титруванням суспензій ДМСК встановлено, що іони  $Pb^{2+}$  чи  $Cd^{2+}$  координуються з одним атомом Сульфуру і одним атомом Оксигену мезо-ДМСК з іншого боку,  $Hg^{2+}$  або  $Ni^{2+}$  координуються з кожним з двох атомів сірки. Ділянка координування мезо-ДМСК залежить від типу координуючого іону металу (136).

На рис.3.6.7 показано схеми утворення зв'язків між на поверхні ДМСК та йонами важких і дорогоцінних металів.



де Me(II):  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (136).



де  $\text{Me}^{n+}$ :  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (136).

Рис. 3.6.7. Схеми іммобілізації йонів дорогоцінних та важких металів на поверхні ДМСК.

В таблиці 3.6.4 показано зведені дані щодо адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  з водних розчинів НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  в порівнянні з чистими магнетитом та кремнеземом.

Таблиця 3.6.4.

Зведені дані щодо адсорбції комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  з водних розчинів НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  в порівнянні з чистими  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{SiO}_2$  при  $\text{pH} = 6,9$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

Наноккомпозити	Адсорбція $A$ , мг/г	Ступінь вилучення $R$ , %	Коефіцієнт розподілу $E$ , мл/г
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	80,1	89,0	2430
$\text{SiO}_2$	75,1	83,4	1510
$\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$	80,2	89,1	2450
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$	83,4	92,7	3790



Всі залежності адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) було проаналізовано відповідно до кінетичних моделей псевдопершого та псевдодругого порядку. Отримані дані свідчать, що концентрація адсорбенту залишалася сталою протягом всього часу контакту НК з розчином адсорбату.

Модель псевдопершого порядку описується рівнянням (137,138):

$$\ln(A_{\max} - A_t) = \ln A_p - k_1 t, \text{ де}$$

$A_{\max}$  – адсорбційна ємність моношару, мг/г;  $A_p$  – експериментальна (рівноважна) адсорбційна ємність моношару, мг/г;  $A_t$  – адсорбційна ємність в момент часу, мг/г;  $k_1$  – константа швидкості псевдопершого порядку, хв.<sup>-1</sup>;  $t$  – час, хв.

Модель псевдодругого порядку описується рівнянням (137,138):

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{v_0} + \frac{t}{A_p}, \text{ де}$$

$v_0$  – початкова швидкість адсорбції, мг/г•хв.

Початкову швидкість адсорбції розраховували за формулою:

$$v_0 = k_2 A_p^2, \text{ де}$$

$k_2$  – константа швидкості псевдодругого порядку, г/мг•хв.

Таблиця 3.6.5.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції комплексів  $Pt^{2+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{\max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{\max}$	$k_2$	$v_0$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,844	5,107	-0,042	0,999	15,297	0,015	3,290
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	0,870	5,547	-0,054	0,999	11,161	0,022	2,566
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,909	7,999	-0,043	0,999	16,129	0,014	3,407
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,811	4,548	-0,041	0,999	17,301	0,010	2,756
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/РАА</b>	0,683	5,396	-0,044	0,999	15,649	0,030	7,115

<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,966	9,380	-0,041	0,998	14,791	0,010	1,932
<b>SiO<sub>2</sub>/ДМСК</b>	0,946	10,941	-0,044	0,999	15,798	0,010	2,190

Встановлено (табл. 3.6.5), що кінетика адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Це означає, що на поверхні НК адсорбується два різних комплекси платини, які утворюються в процесі гідролізу при рН = 6,9 – 7,1:

I стадія: *цис* –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$ ;

II стадія:  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$  (139).

Константи дисоціації комплексів становлять  $10^{-2} - 10^{-3}$ . Друга стадія гідролізу в живих системах, скоріш за все, не реалізується, оскільки аквакомплекс  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]^+$  високоактивний і швидко вступає в реакцію з біомолекулами (140 – 142).

Всі ізотерми адсорбції *цис*-дихлордіамінплатини (II) з водних розчинів відносяться до  $L$  – типу, де співвідношення між концентрацією йонів у розчині та йонів, що адсорбувались на поверхні нанокмполімерів, зменшується зі збільшенням вихідної концентрації розчиненої речовини, що, в свою чергу, обумовлює ввігнутий характер кривих ізотерм та насичення поверхні адсорбенту.  $L$  – ізотерми Ленгмюра є типовими для мономолекулярної адсорбції, де адсорбований шар розподіляється по всій поверхні товщиною в одну молекулу.

Отримані експериментальні дані були проаналізовані з позиції відповідності рівнянням моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха.

Рівняння Ленгмюра, що описує процеси адсорбції, при якій формується мономолекулярний шар адсорбату на поверхні адсорбенту, що описує однорідність та рівноцінність активних адсорбційних центрів моношару НК, в лінійній формі має вигляд (143):

$$\frac{C_p}{A_p} = \frac{C_p}{A_p} + \frac{1}{K_L \cdot A_\infty},$$

де  $C_p$  – рівноважна концентрація йонів після адсорбції (мг/л);  $A_p$  – експериментальна кількість адсорбованих йонів (мг/г);  $A_\infty$  та  $K_L$  – константи Ленгмюра, що відносяться до адсорбційної ємності адсорбента (мг/г) та константи рівноваги процесу адсорбції (л/мг) відповідно.

Рівняння Фрейндліха, яке використовується для обробки експериментальних даних при мономолекулярній адсорбції, яке характеризує неоднорідні центри поверхні, в логарифмічній формі має вигляд (143):

$$\ln A_p = \ln K_\phi + \frac{1}{n} \ln C_p,$$

де  $K_\phi$  та  $n$  – константи Фрейндліха, що показують сорбційну ємність та інтенсивність сорбції відповідно.

Обидва рівняння нами було використано для обрахунків відповідних констант як за Ленгмюром, так і за Фрейндліхом.

Таблиця 3.6.6.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (в перерахунку на йонів Pt<sup>2+</sup>) з водних розчинів нанокompозитами на основі Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та SiO<sub>2</sub>.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_\phi$	$1/n$	$R^2$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	83,390 ± 0,088	3,380 ± 0,052	0,85558	26 ± 4,4	1,340 ± 0,601	0,91756
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	58,377 ± 0,068	2,864 ± 0,039	0,99751	37 ± 2,5	3,332 ± 0,776	0,92118
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	88,495 ± 0,095	4,593 ± 0,076	0,99971	62 ± 3,4	4,107 ± 0,965	0,92013
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ПАА</b>	136,612 ± 0,187	0,579 ± 0,002	0,99878	44 ± 2,6	0,8284 ± 0,0794	0,95581

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	87,412 ± 0,154	3,542 ± 0,055	0,99954	60 ± 1,8	4,397 ± 0,553	0,97024
<b>SiO<sub>2</sub></b>	80,192 ± 0,194	2,777 ± 0,860	0,99893	50 ± 3,8	3,6 ± 1	0,89871
<b>SiO<sub>2</sub>/ДМСК</b>	85,106 ± 0,145	3,367 ± 0,059	0,99945	56 ± 3,4	3,550 ± 0,795	0,92558

Як показано в таблиці 3.6.6, високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними.

Значення  $K_L$  (л/мг) для *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] при рН 6,9 становлять 3,380; 2,864; 4,593; 0,579; 3,542; 2,777; 3,367 відповідно, що підтверджує проходження адсорбційної іммобілізації комплексів платини на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів платини дозволяють розташувати наноккомпозити в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ПAA > Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС} > Fe_3O_4/ДМСК > SiO_2/ДМСК > Fe_3O_4 > SiO_2 > Fe_3O_4/ГА$ .

Дослідження *in vitro*, *in vivo* нанорозмірного магнетиту, модифікованого ДМСК,  $\gamma$ -АПС, ПАА, ГА (5, 10), підтвердили високу біосумісність, відсутність мутагенності і можливість практичного використання наноккомпозитів в медико-біологічних цілях. На їх основі були виготовлені дослідні зразки магнітокерованих лікарських засобів, що містять цитотоксичний препарат цисплатин (діюча речовина – *цис*-дихлородіамінплатина (II)) для онкологічних випробувань.

Оптимальні магнітні властивості і адсорбційні параметри досліджених в даній роботі наноккомпозитів  $Fe_3O_4/ДМСК$ ,  $Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $Fe_3O_4/ПAA$ ,  $Fe_3O_4/ГА$  по відношенню до *цис*-дихлородіамінплатини (II), можливість використання в рідких середовищах, в тому числі, біологічних, свідчать про перспективність їх застосування в якості адсорбентів *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] медико-біологічного

(детоксикація організму) і технічного (утилізація платиновмісних розчинів) призначення. Особливий інтерес у цьому контексті може бути забезпечено за допомогою магнітних квантових точок з властивостями штучних атомів (144, 145), які можуть мати не тільки параметри перспективної адсорбції, але й виконувати функції спрямованого транспорту *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в локальній онкотерапії, внутрішньоклітинних оптичних сенсорів, і т.п.

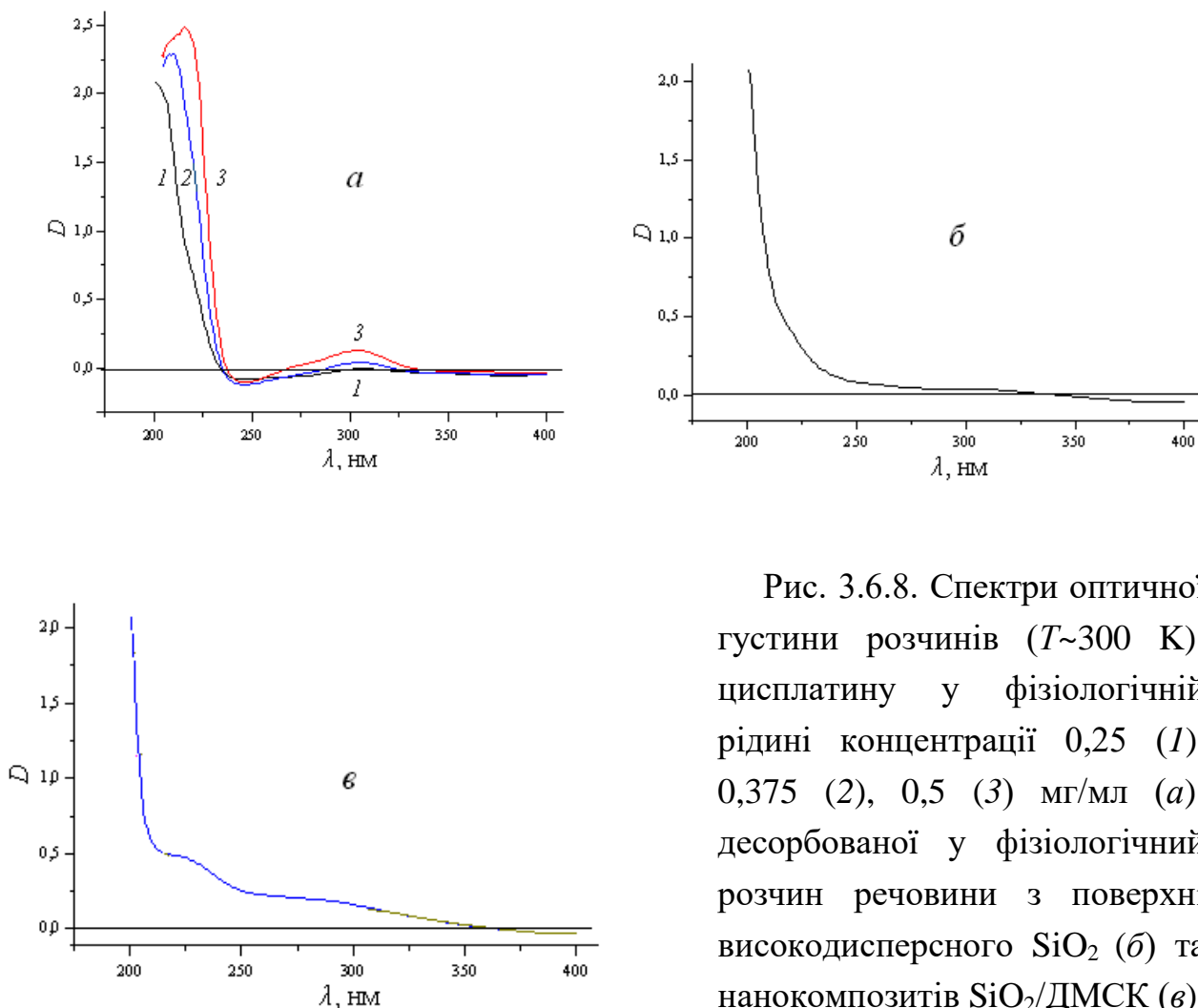


Рис. 3.6.8. Спектри оптичної густини розчинів ( $T \sim 300$  K): цисплатину у фізіологічній рідині концентрації 0,25 (1), 0,375 (2), 0,5 (3) мг/мл (а); десорбованої у фізіологічний розчин речовини з поверхні вискодисперсного SiO<sub>2</sub> (б) та нанокompозитів SiO<sub>2</sub>/ДМСК (в), на які попередньо було адсорбовано цисплатин

Адсорбцію саме комплексів *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] на поверхні наноструктур SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>/ДМСК підтверджено експериментальними спектральними методами та дослідженнями цитотоксичності адсорбованої речовини на клітинних лініях.

На рис. 3.6.8 показано спектри оптичної густини зразків розчинів цисплатину у фізіологічній рідині різної концентрації (а); десорбованої у

фізіологічний розчин речовини з поверхні зразків високодисперсного  $\text{SiO}_2$  (б) та нанокомпозитів  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  (в), на які попередньо було адсорбовано цисплатин. Інтенсивна смуга у діапазоні 200 – 230 нм та слабка смуга при 250 – 350 нм у наведених спектрах є характерними ознаками наявності в розчинах цисплатину (140). «Від’ємні» значення у спектральному відгуку досліджених зразків можуть свідчити про утворення аквакомплексів та багатостадійний характер гідролізу цисплатину.

У випадку структур  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ , крім того, можлива хімічна взаємодія цисплатину з  $\text{SH}$ -групами модифікованої ДМСК поверхні кремнезему, на що вказує виникнення смуги в області 220 – 250 нм (рис. 3.6.8, в) (146).

Як відомо (147), основною мішенню терапевтичної дії цисплатину є ДНК. Згідно класичному механізму цитотоксичної активності препаратів платини, гідроліз цисплатину є необхідною і лімітуючою стадією для пошкодження більшості біомолекул (148) (за виключенням деяких сірковмісних (149)).

Експериментальними дослідженнями (74-75, 87) встановлено, що наноструктури з силоксановими поверхнями, на які адсорбовано цисплатин, виявляють значну цитотоксичність по відношенню до клітинних ліній раку молочної залози людини MCF-7.

Наведені дані свідчать про перспективність використання нанорозмірного кремнезему і нанокомпозитів на його основі для створення адсорбентів *цис*-дихлордіамінплатини (II), зокрема, медико-біологічного призначення. Крім того, отримані результати можуть бути корисними для обґрунтування використання препарату «Силікс» в онкології, наприклад, з метою детоксикації організму при гострих токсико-алергічних реакціях на препарати платини.

### Висновки до розділу III

Досліджено адсорбційну іммобілізацію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) (в перерахунку на іони  $\text{Pt}^{2+}$ ) на поверхнях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ . Встановлено, що максимальне вилучення комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  відбувається, в цілому, в широкому діапазоні значень рН (3,5 – 8,8), а значна частина комплексів адсорбується за 10

– 30 хвилин, рівновага адсорбційного процесу настає через 60 хв, що вказує на високу питому поверхню НК та значну адсорбційну активність поверхні. Всі кінетичні криві адсорбційної іммобілізації комплексів платини(II) описуються рівнянням псевдодругого порядку, що вказує на адсорбційну іммобілізацію двох комплексів платини(II), які утворюються під час гідролізу цисплатину.

Для поверхонь  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  та композитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  і  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  ступінь вилучення комплексів  $\text{Pt}^{2+}$  становить відповідно: 89,0; 83,4; 64,8; 93,3; 99,5; 92,7; 89,1 %, а адсорбційна ємність: 80,1; 75,1; 54,0; 84,0; 109,5; 83,4; 80,2 мг/г. Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів платини дозволяють розташувати наноккомпозити в такий експериментальний ряд:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПАА} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК} > \text{SiO}_2/\text{ДМСК} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{SiO}_2 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Зростання рівноважної концентрації *цис*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів.

## РОЗДІЛ IV. АДСОРБЦІЯ ЙОННИХ ФОРМ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ $\text{Au}^{3+}$ І $\text{Ag}^+$ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ І КРЕМНЕЗЕМУ

### 4.1. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні магнетиту

На рис. 4.1.1, рис. 4.1.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні магнетиту від рН середовища розчину. Ступені вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  магнетитом мають два основних піки в області рН 1,8 – 3,0 та 10,0 – 10,5 і становлять:  $R = 79,2 - 81,8 \%$ , а  $A = 6,6 - 6,8$  мг/г при рН = 1,8 – 3,0 та  $R = 64,7 \%$ , а  $A = 5,4$  мг/г при рН = 10,0 – 10,5 відповідно; а для комплексів  $\text{Ag}^+$ :  $R = 69,9 \%$ , а  $A = 6,1$  мг/г при рН = 1,7 – 1,9 та  $R = 65,8 - 73,9 \%$ , а  $A = 5,7 - 6,4$  мг/г при рН = 6,5 – 8,2 відповідно (табл. 4.1.1). Наявність піків в області сильноокислих розчинів може бути пояснена стійкістю вихідних йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AuCl}_4^-$  та  $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ) в даних значеннях рН, а при рН 6,5 – 10,0 наявність піку стійкістю утворених комплексів у розчині ( $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  та  $\text{Ag}(\text{NH}_2)_2^+$ ).

Подальше збільшення рН може призвести до гідролізу і руйнуванню утворених аміакатів, що унеможлиблює адсорбцію даних комплексів з розчину.

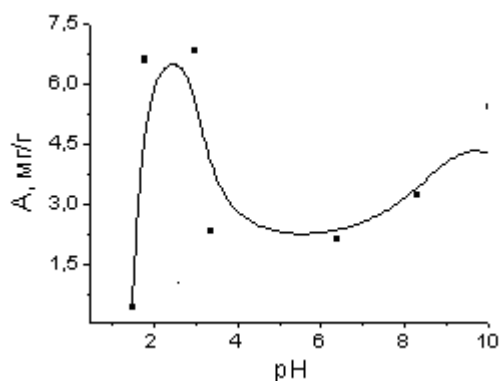


Рис 4.1.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  від рН середовища.

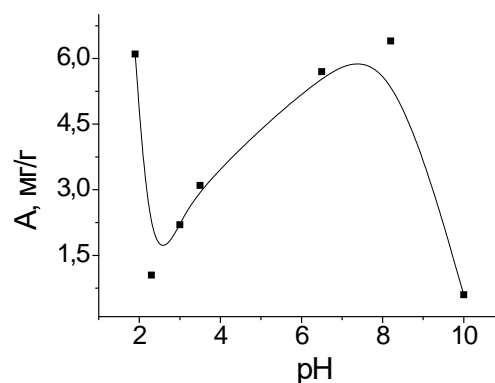


Рис 4.1.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  від рН середовища.



Таблиця 4.1.1.

Дані щодо залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні магнетиту від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $\text{Au}^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми									
$\text{Au}^{3+}$					$\text{Ag}^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	47,6	0,4	5,3	8	1,9	15,7	6,1	69,9	388
1,8	10,5	6,6	79,2	628	2,3	45,7	1,05	12,2	23
3,0	9,1	6,8	81,8	747	3,0	39,0	2,2	25,5	56
3,4	36,4	2,3	27,5	87	3,5	33,6	3,1	35,5	92
6,4	37,7	2,1	25,1	56	6,5	17,8	5,7	65,8	320
8,3	31,1	3,2	38,1	103	8,2	13,6	6,4	73,9	470
10,0	17,7	5,4	64,7	305	10,0	48,5	0,6	6,8	12
12,4	49,7	0,1	1,1	2	-	-	-	-	-

На рис. 4.1.3 та рис. 4.1.4 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  та  $\text{Ag}^+$  від часу контакту на поверхні магнетиту. Дві третини йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  адсорбується за перші 20 – 30 хв від часу контакту розчину з  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Через 60 – 90 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Значна частина йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбується за 60 – 120 хвилин. Практично через 120 – 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

В таблиці 4.1.2 наведено експериментальні характеристики залежності адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні НК. Максимальне значення для комплексів  $\text{Au}^{3+}$   $R = 81,8$  % досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при рН = 1,8 – 3,0. Для комплексів  $\text{Ag}^+$   $R = 73,2$  % досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при рН = 8,2 відповідно.

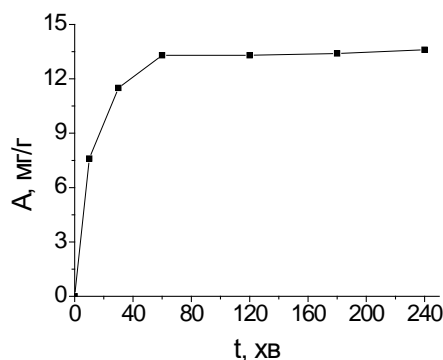


Рис 4.1.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

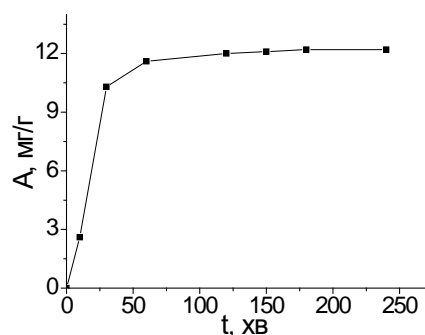


Рис 4.1.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Таблиця 4.1.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні магнетиту:  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 1,8 - 3,0$  (для  $\text{Au}^{3+}$ );  $\text{pH} = 8,2$  (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
10	20,7	79,3	7,6	640	84,3	15,7	2,6	30
30	20,2	79,8	11,5	660	57,4	42,6	10,3	120
60	20,0	80,0	13,3	670	31,9	68,1	11,6	360
120	19,9	80,1	13,3	670	30,1	69,9	12	390
180	19,7	80,3	13,4	680	28,1	71,9	12,1	430
240	19,3	80,7	13,6	700	27,5	72,5	12,2	440

На рис. 4.1.5 та на рис. 4.1.6 показано ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні магнетиту. Для досліджень було використано діапазон концентрацій речовини 5 – 200 мг/л для  $\text{Au}^{3+}$  і 10 – 350 мг/л для  $\text{Ag}^+$ . З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  не призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізотерми належить до типу (L) ізотерми Ленгмюра. Зі

зростанням рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Ag}^+$  відбувається насичення адсорбційного моношару поверхні адсорбентів. Така форма ізотерми описується рівнянням ізотерми Ленгмюра і справедлива для адсорбенту з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами.

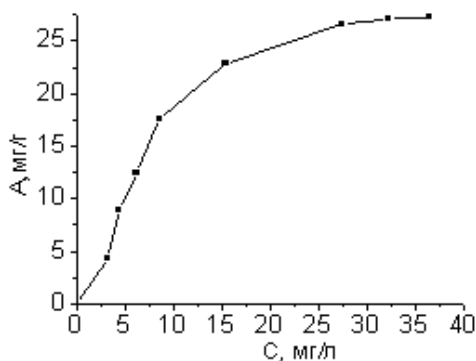


Рис 4.1.5. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні магнетиту.

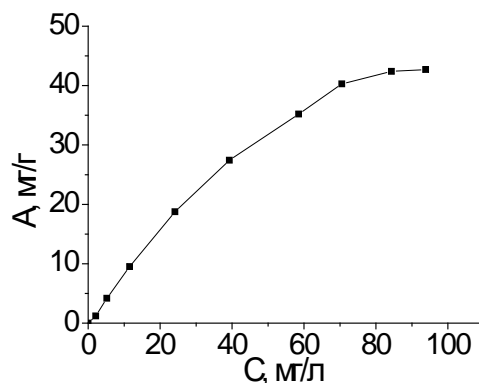


Рис 4.1.6. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні магнетиту.

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 27,3$  мг/г,  $R = 81,8$  %,  $E = 750$  мл/г відповідно. А для йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350,0$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 42,7$  мг/г,  $R = 73,2$  %,  $E = 450$  мл/г (табл. 4.1.3).

Таблиця 4.1.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні магнетиту.

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
29,0	3,2	4,3	1340	9,3	2,1	1,2	570

57,8	4,4	8,9	2020	29,7	5,1	4,1	800
80,6	6,2	12,4	2000	68,5	11,5	9,5	830
109,0	8,5	17,5	2060	136,3	24,1	18,7	770
152,2	15,4	22,8	1480	203,6	39,2	27,4	700
186,9	27,3	26,6	970	269,7	58,5	35,2	600
194,7	32,1	27,1	840	312,3	70,5	40,3	570
200,0	36,4	27,3	750	338,7	84,3	42,4	500
-	-	-	-	350,0	93,8	42,7	450

#### 4.2. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні пірогенного кремнезему

На рис. 4.2.1, рис. 4.2.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні кремнезему від рН середовища розчину.

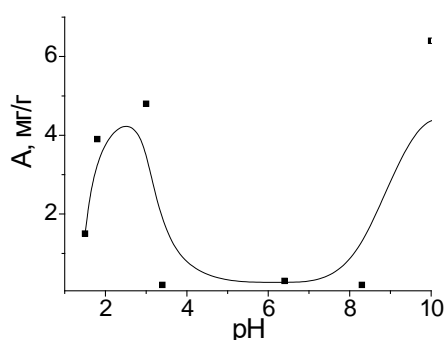


Рис 4.2.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  від рН середовища.

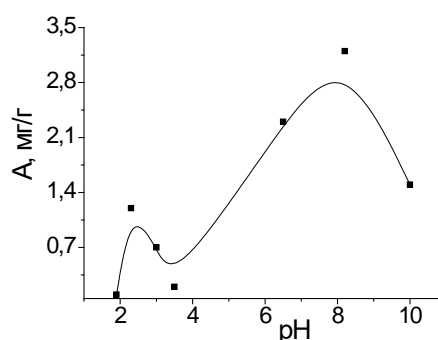


Рис 4.2.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{SiO}_2$  від рН середовища.

Ступені вилучення комплексів  $\text{Au}^{3+}$  кремнеземом становлять:  $R = 55,8 - 56,9 \%$ , а  $A = 4,6 - 4,8$  мг/г при  $\text{pH} = 2,8 - 3,2$  та  $R = 76,2 \%$ , а  $A = 6,4$  мг/г при  $\text{pH} = 10,0 - 10,5$  відповідно; а для комплексів  $\text{Ag}^+$ :  $R = 36,5 \%$ , а  $A = 3,2$  мг/г при  $\text{pH} = 8,2 - 8,5$  (табл. 6.2.1). Подальше збільшення рН може призвести до гідролізу і руйнуванню утворених йонних форм, що унеможливилює подальшу адсорбцію з розчину.

Таблиця 4.2.1.

Дані залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні пірогенного кремнезему від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $\text{Au}^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Комплекси									
$\text{Au}^{3+}$					$\text{Ag}^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	41,4	1,5	17,6	40	1,9	51,1	0,1	1,8	3
1,8	27,1	3,9	46,1	140	2,3	44,6	1,2	14,3	30
3,0	21,7	4,8	56,9	220	3,0	47,8	0,7	8,1	10
3,4	49,0	0,2	4,5	4	3,5	51,0	0,2	2,0	4
6,4	48,7	0,3	3,2	10	6,5	38,5	2,3	26,1	60
8,3	49,2	0,2	2,2	4	8,2	33,0	3,2	36,5	100
10,0	12,0	6,4	76,2	530	10,0	42,9	1,5	17,5	30
12,4	46,7	0,6	7,0	10	-	-	-	-	-

На рис. 4.2.3 та рис. 4.2.4 показано залежності адсорбції йонних форм золота та срібла від часу контакту на поверхні кремнезему. Практично вся частина комплексів  $\text{Au}^{3+}$  адсорбується за 150 хв від часу контакту розчину з  $\text{SiO}_2$ . Через 100 - 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $\text{SiO}_2$ . Лише третина  $\text{Ag}^+$  адсорбується за 120 – 150 хвилин. Практично через 150 – 180 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів на поверхні  $\text{SiO}_2$  (табл. 4.2.2).

Максимальне значення для йонних форм  $\text{Au}^{3+}$   $R = 76,2$  % досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при рН = 10,0 – 10,5. Для йонних форм  $\text{Ag}^+$   $R = 36,5$  % досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при рН = 8,2 – 8,5 відповідно.

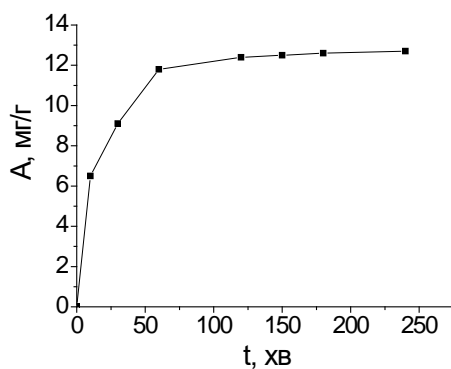


Рис 4.2.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

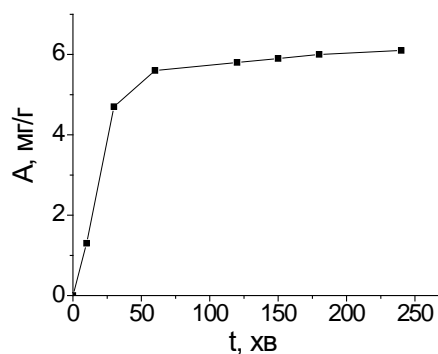


Рис 4.2.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

На рис. 4.2.5 та на рис. 4.2.6 показано ізоТЕРМИ адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{SiO}_2$ . Для досліджень було використано діапазон концентрацій речовини 5 – 200 мг/л для  $\text{Au}^{3+}$  і 10 – 350 мг/л для  $\text{Ag}^+$ . З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбенту.

Таблиця 4.2.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 10,0 - 10,5$  (для  $\text{Au}^{3+}$ );  $\text{pH} = 8,2 - 8,5$  (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
10	61,1	38,9	6,5	110	92,1	7,9	1,3	1
30	45,6	54,5	9,1	200	80,2	19,8	4,7	40
60	31,3	68,7	11,8	370	66,0	34,0	5,6	90
120	30,3	69,7	12,4	380	65,4	34,6	5,8	90
150	26,9	73,1	12,5	450	64,7	35,3	5,9	90
180	24,2	75,8	12,6	520	64,3	35,7	6	90
240	23,8	76,2	12,7	530	63,5	36,5	6,1	100

Така форма ізотерми описується рівнянням ізотерми Ленгмюра і справедлива для адсорбенту з енергетично еквівалентними адсорбційними центрами. Аналогічно відбувається і з йонними формами  $\text{Ag}^+$ .

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200,0$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 25,4$  мг/г,  $R = 76,2$  %,  $E = 530$  мл/г відповідно.

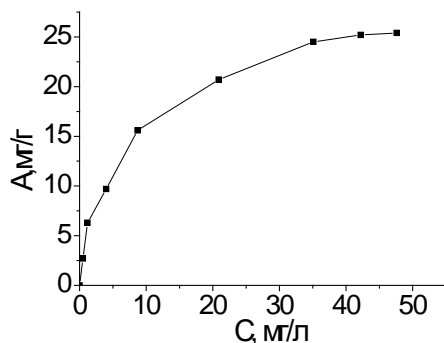


Рис. 4.2.5. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

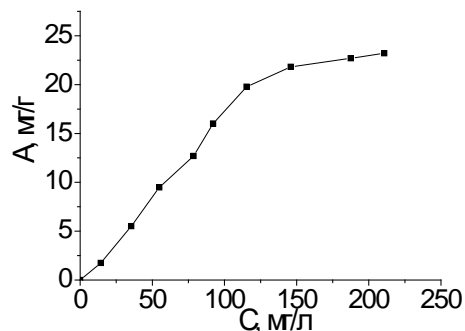


Рис. 4.2.6. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{SiO}_2$ .

А для йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350,0$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 21,3$  мг/г,  $R = 36,5$  %,  $E = 96$  мл/г (табл. 4.2.3).

Таблиця 4.2.3.

Дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні кремнезему.

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
16,7	0,5	2,7	5400	50,7	18,9	5,3	280
39,0	1,2	6,3	5250	90,1	37,3	8,8	240
62,2	4,0	9,7	2420	114,9	50,1	10,8	210

102,3	8,7	15,6	1790	154,5	73,5	13,5	180
145,1	20,9	20,7	990	192,4	94,6	16,3	170
182,1	35,1	24,5	700	234,8	121,4	18,9	160
193,4	42,2	25,2	600	264,6	143,4	20,2	140
200,0	47,6	25,4	530	304,9	180,1	20,8	110
-	-	-	-	350	222,2	21,3	10

#### 4.3. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$

На рис. 4.3.1, рис. 4.3.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  від рН середовища розчину. Ступені вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  синтезованим адсорбентом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  мають два основних піки в області рН 1,8 – 3,1 та 10,0 – 10,5 і становлять:  $R = 84,9 - 91,0 \%$ , а  $A = 7,1 - 7,6$  мг/г при рН = 1,8 – 3,1 та  $R = 84,6 \%$ , а  $A = 7,1$  мг/г при рН = 10,0 – 10,5 відповідно; а для йонних форм  $\text{Ag}^+$ :  $R = 95,1 \%$ , а  $A = 8,25$  мг/г при рН = 1,7 – 1,9 та  $R = 82,9 - 93,3 \%$ , а  $A = 7,2 - 8,1$  мг/г при рН = 6,5 – 8,5 відповідно (табл. 4.3.1).

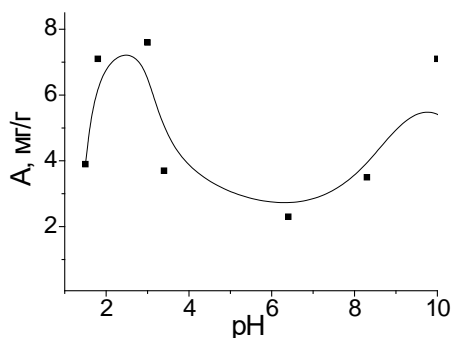


Рис 4.3.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  від рН середовища.

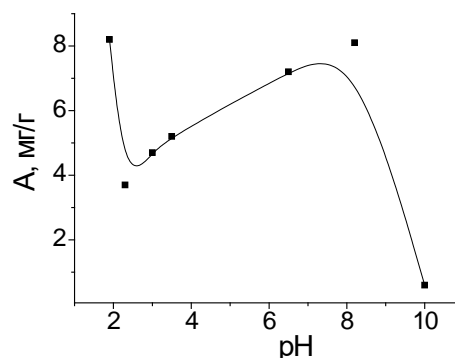


Рис 4.3.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  від рН середовища.

Вилучення йонних форм дорогоцінних металів з розчинів відбувається краще, ніж на поверхні чистого магнетиту. Подальше збільшення рН може



призвести до гідролізу і руйнуванню утворених аміакатів, що унеможливило адсорбцію даних комплексів з розчину.

На рис. 4.3.3 та рис. 4.3.4 показано залежності адсорбції йонних форм золота та срібла від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ . Значна частина комплексів  $\text{Au}^{3+}$  адсорбується за перші 30 – 60 хв від часу контакту розчину з адсорбентом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Таблиця 4.3.1.

Дані залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $\text{Au}^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми									
$\text{Au}^{3+}$					$\text{Ag}^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	26,9	3,9	46,5	140	1,9	2,5	8,2	95,1	3230
1,8	7,6	7,1	84,9	930	2,3	30,0	3,7	42,3	120
3,0	4,5	7,6	91,0	1680	3,0	24,1	4,7	53,7	190
3,4	27,9	3,7	44,5	0130	3,5	20,8	5,2	60,0	250
6,4	36,2	2,3	28,1	60	6,5	8,9	7,2	82,9	810
8,3	29,1	3,5	42,1	120	8,2	3,5	8,1	93,3	2320
10,0	7,7	7,1	84,6	920	10,0	48,2	0,6	7,5	10
12,4	49,6	0,1	1,2	2	-	-	-	-	-

Через 120 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ . Значна частина йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбується за 30 – 60 хвилин.

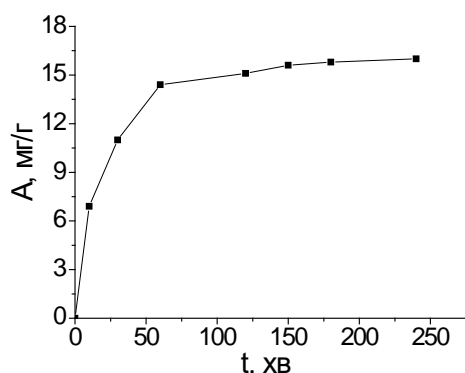


Рис 4.3.3. Залежність адсорбції йонних форм  $Au^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $Fe_3O_4/ГА$ .

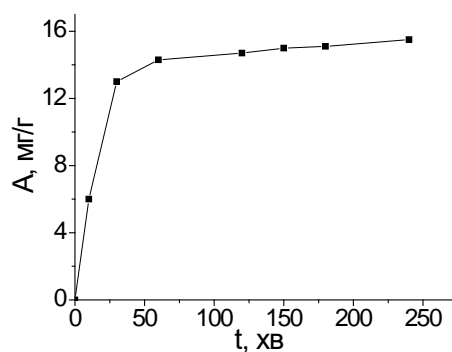


Рис 4.3.4. Залежність адсорбції йонних форм  $Ag^+$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $Fe_3O_4/ГА$ .

Практично через 120 – 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $Ag^+$  з водних розчинів на поверхні  $Fe_3O_4/ГА$  (табл. 4.3.2).

Максимальне значення для  $Au^{3+}$   $R = 96,0 \%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C = 100$  мг/л при  $pH = 1,8 - 3,1$ . Для йонних форм  $Ag^+$   $R = 93,3 \%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C = 100$  мг/л при  $pH = 8,2$  відповідно.

Таблиця 4.3.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $Au^{3+}$  і  $Ag^+$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4/ГА$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $pH = 1,8 - 3,1$  (для  $Au^{3+}$ );  $pH = 8,2$  (для  $Ag^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$Au^{3+}$				$Ag^+$			
	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
10	40,6	59,4	6,9	240	64,3	35,7	6	90
30	11,5	88,5	11,0	1280	23,0	77,0	13	560
60	8,6	91,4	14,4	1770	21,4	78,6	14,3	610
120	9,5	90,5	15,1	1590	16,0	84,0	14,7	870
150	6,2	93,8	15,6	2520	12,5	87,5	15	1170

180	5,5	94,5	15,8	2860	9,3	90,7	15,1	1620
240	4,0	96,0	16,0	4000	6,7	93,3	15,5	2320

На рис. 4.3.5 та на рис. 4.3.6 показано ізоТЕРМИ адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбенту.

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200,0$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 32,0$  мг/г,  $R = 96,0$  %,  $E = 4000$  мл/г відповідно.

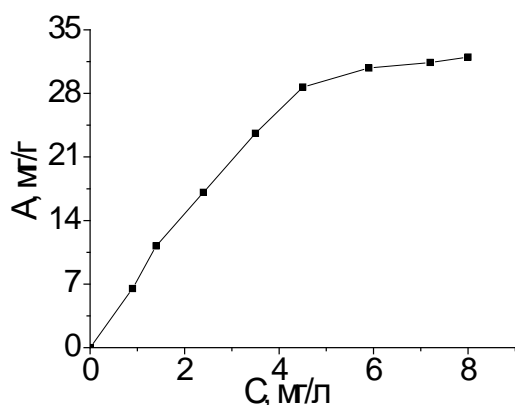


Рис. 4.3.5. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

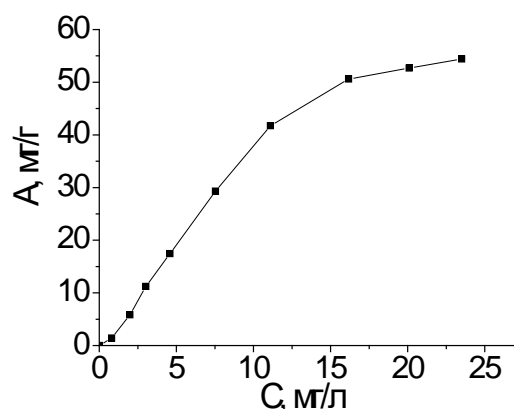


Рис. 4.3.6. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

В порівнянні з на поверхні чистого магнетиту,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  має дещо кращі адсорбційні характеристики. А для йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350,0$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 54,4$  мг/г,  $R = 93,3$  %,  $E = 2320$  мл/г (табл. 4.3.3).

Таблиця 4.3.3.

Дані щодо адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
39,9	0,9	6,5	7220	9,2	0,8	1,4	1750
68,6	1,4	11,2	8000	36,7	1,9	5,8	3050
105,0	2,4	17,1	7120	70,2	3,0	11,2	3730
145,1	3,5	23,6	6740	108,9	4,5	17,4	3870
176,7	4,5	28,7	6380	183,3	7,5	29,3	3910
190,7	5,9	30,8	5220	261,3	11,1	41,7	3760
195,6	7,2	31,4	4360	319,7	16,1	50,6	3140
200,0	8,0	32,0	4000	336,3	20,1	52,7	2620
-	-	-	-	350,0	23,5	54,4	2320

В таблиці 4.3.4 наведено порівняльні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованими магнетитом та композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Таблиця 4.3.4.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованими магнетитом та композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ .

Комплекси Композити	$\text{Au}^{3+}$			$\text{Ag}^+$		
	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	27,3	81,8	750	42,7	73,2	450
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$	32,0	96,0	4000	54,4	93,3	2320

#### 4.4. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$

На рис. 4.4.1, рис. 4.4.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  від рН середовища розчину. Ступені вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  синтезованим адсорбентом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  мають два

основних піки в області рН 1,8 – 3,5 та 6,4 – 6,9 і становлять:  $R = 94,3 - 95,6 \%$ , а  $A = 7,9 - 8,0$  мг/г при рН = 1,8 – 3,5 та  $R = 72,4 \%$ , а  $A = 6,1$  мг/г при рН = 6,4 – 6,9 відповідно; а для йонних форм  $Ag^+$ :  $R = 94,5 \%$ , а  $A = 8,2$  мг/г при рН = 1,7 – 1,9 та  $R = 84,4 - 95,7 \%$ , а  $A = 7,3 - 8,3$  мг/г при рН = 6,5 – 8,3 відповідно (табл. 4.4.1).

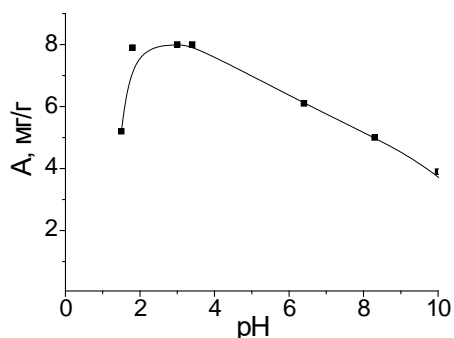


Рис 4.4.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $Au^{3+}$  на поверхні  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від рН середовища.

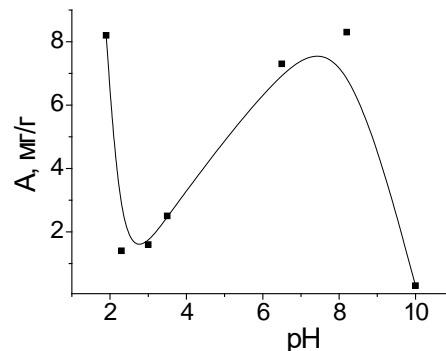


Рис 4.4.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $Ag^+$  на поверхні  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від рН середовища.

Вилучення йонних форм дорогоцінних металів з розчинів відбувається краще, ніж на поверхні чистого магнетиту. Подальше збільшення рН може призвести до гідролізу і руйнуванню утворених комплексів, що унеможливило подальшу адсорбцію з розчину.

Таблиця 4.4.1.

Дані залежності адсорбції йонних форм  $Au^{3+}$  і  $Ag^+$  на поверхні композиту  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $Au^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $Ag^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми									
$Au^{3+}$					$Ag^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	19,2	5,2	61,7	270	1,9	2,8	8,2	94,5	2890
1,8	2,9	7,9	94,3	2740	2,3	43,4	1,4	16,6	30
3,0	2,0	8,0	96,0	3940	3,0	42,6	1,6	18,2	40

3,4	2,2	8,0	95,6	3590	3,5	36,8	2,5	29,3	70
6,4	13,9	6,1	72,4	440	6,5	8,1	7,3	84,4	900
8,3	20,3	5,0	59,6	250	8,2	2,2	8,3	95,7	3740
10,0	27,1	3,9	46,1	140	10,0	50,2	0,30	3,6	6
12,4	43,4	1,1	13,6	30	-	-	-	-	-

На рис. 4.4.3 та рис. 4.4.4 показано залежності адсорбції йонних форм золота та срібла від часу контакту на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$  – АПС. Велика частина йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  адсорбується за перші 30 – 60 хв від часу контакту розчину з адсорбентом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

Через 120 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС. Значна частина  $\text{Ag}^+$  адсорбується за 60 – 120 хвилин. Практично через 120 – 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

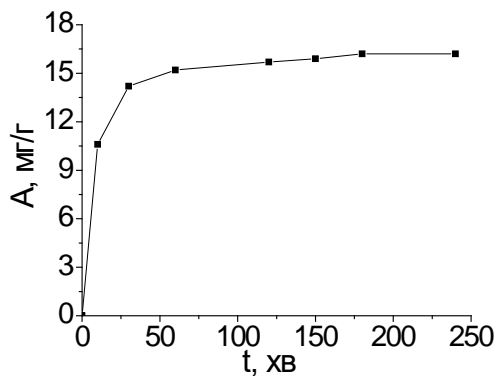


Рис 4.4.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

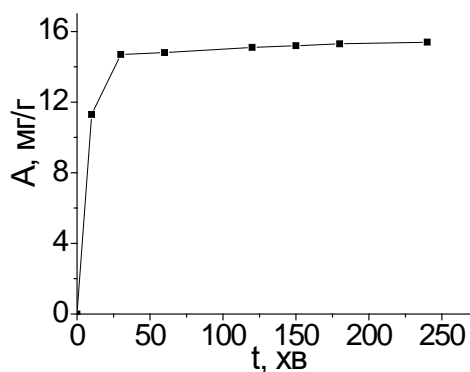


Рис 4.4.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

Максимальне значення для йонних форм  $\text{Au}^{3+}$   $R = 96,0 \%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при  $\text{pH} = 1,8 - 3,5$ . Для йонних форм  $\text{Ag}^+$   $R = 95,7 \%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину при  $\text{pH} = 6,5 - 8,3$  відповідно (табл. 4.4.2).

Таблиця 4.4.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС:  $C_{\text{поч}} = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 1,8 - 3,5$  (для  $\text{Au}^{3+}$ );  $\text{pH} = 6,5 - 8,3$  (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
	$C_p$ , мг/л	R, %	A, мг/г	E, мл/г	$C_p$ , мг/л	R, %	A, мг/г	E, мл/г
10	40,6	59,4	10,6	240	82,2	17,8	3	4
30	11,5	88,5	14,2	1280	32,7	67,3	11,2	340
60	8,6	91,4	15,2	1770	10,1	89,9	15	1480
120	4,5	90,5	15,7	3350	8,7	91,3	15,5	1750
150	6,2	93,8	15,9	2520	5,9	94,1	15,7	2660
180	4,6	95,4	16,2	3460	5,2	94,8	15,8	3040
240	-	-	-	-	4,3	95,7	15,9	3710

На рис. 4.4.5 та на рис. 4.4.6 показано ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$  – АПС.

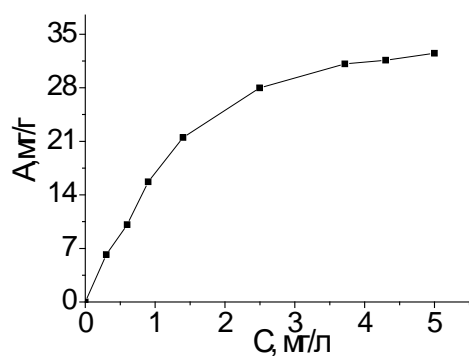


Рис. 4.4.5. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

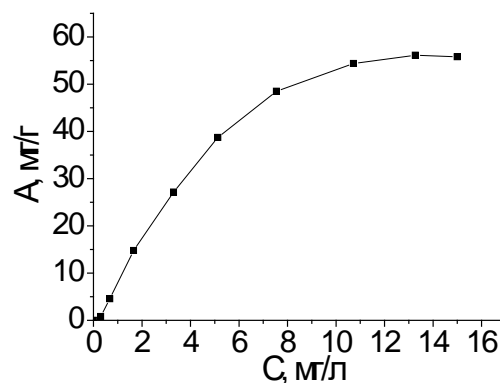


Рис. 4.4.6. Ізотерма адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.

З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації комплексів  $\text{Au}^{3+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбенту. Аналогічно відбувається і з комплексами  $\text{Ag}^+$ .

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200,0$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 32,5$  мг/г,  $R = 97,5$  %,  $E = 6500$  мл/г відповідно (табл. 4.4.3). В порівнянні з на поверхні чистого магнетиту,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС має дещо кращі адсорбційні характеристики. А для йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350,0$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 55,8$  мг/г,  $R = 95,7$  %,  $E = 3720$  мл/г.

Таблиця 4.4.3.

Дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$  – АПС.

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
37,5	0,3	6,2	20670	5,1	0,3	0,8	2670
61,2	0,6	10,1	16830	27,6	0,6	4,5	7500
95,1	0,9	15,7	17440	89,8	1,6	14,7	9190
130,4	1,4	21,5	15360	165,9	3,3	27,1	8210
169,8	2,4	27,9	11620	237,3	5,1	38,7	7590
190,3	3,7	31,1	8400	298,5	7,5	48,5	6470
200,0	4,3	31,6	6500	336,5	10,7	54,3	5070
-	-	-	-	350,0	13,2	56,1	3720

В таблиці 4.4.4 наведені порівняльні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованими магнетитом та композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$ -АПС.



Таблиця 4.4.4.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованим магнетитом та НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ .

Комплекси Композити	$\text{Au}^{3+}$			$\text{Ag}^+$		
	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	27,3	81,8	750	42,7	73,2	450
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$	32,5	97,5	6500	55,8	95,7	3720

#### 4.5. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокompозиту $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$

На рис. 4.5.1, рис. 4.5.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  від рН середовища розчину. Ступінь вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні синтезованого адсорбента  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$   $R = 91,5 \%$ , а  $A = 7,7$  мг/г при рН = 1,5 – 1,8. Хоча на графіку залежності вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину від рН середовища спостерігається утворення двох основних піків в області рН 1,5 – 1,8 та 10,0 – 10,5, проте останній має не високі значення ступеня сорбції даних йонних форм, а тому цей пік ми до уваги не брали.

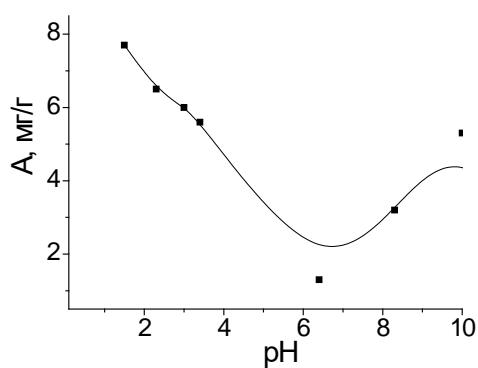


Рис 4.5.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  від рН середовища.

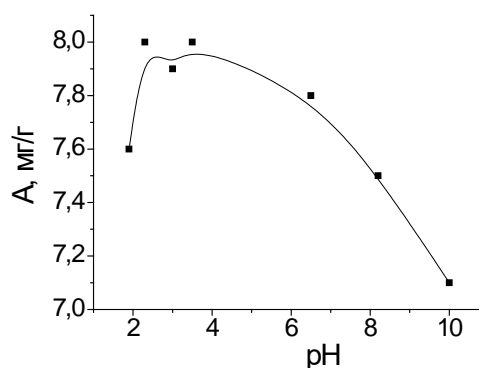


Рис 4.5.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  від рН середовища.

Цікаво, що для йонних форм  $\text{Ag}^+$  була одержана інша залежність, згідно якої максимальне вилучення йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчинів відбувається в

широкому діапазоні рН від 2,3 до 6,3. При цьому експериментальні значення становлять:  $R = 92,2 \%$ , а  $A = 8,0$  мг/г при  $pH = 2,3 - 3,5$  (табл. 4.5.1).

Вилучення йонних форм дорогоцінних металів з розчинів відбувається краще, ніж на поверхні чистого магнетиту. Збільшення рН може призвести до гідролізу і руйнуванню утворених комплексів, що унеможливорює подальшу адсорбцію з розчину.

Таблиця 4.5.1.

Дані залежності адсорбції йонних форм  $Au^{3+}$  і  $Ag^+$  на поверхні композиту  $Fe_3O_4$ /ДМСК від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $Au^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $Ag^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми									
$Au^{3+}$					$Ag^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
1,5	4,2	7,7	91,5	1810	1,9	6,6	7,6	87,4	1160
2,3	11,2	6,5	77,6	580	2,3	4,1	8,0	92,2	1960
3,0	14,0	6,0	72,1	430	3,0	4,2	7,9	91,9	1880
3,4	16,6	5,6	67,0	340	3,5	4,0	8,0	92,2	1990
6,4	42,2	1,3	16,1	30	6,5	5,0	7,8	90,3	1550
8,3	30,8	3,2	38,8	110	8,2	6,9	7,5	86,6	1080
10,0	18,5	5,3	63,2	290	10,0	9,6	7,1	81,6	740
12,4	41,2	1,5	18,0	40	-	-	-	-	-

На рис. 4.5.3 та рис. 4.5.4 показано залежності адсорбції йонних форм золота та срібла від часу контакту на поверхні  $Fe_3O_4$ /ДМСК. Велика частина йонних форм  $Au^{3+}$  адсорбується за перші 60 – 120 хв від часу контакту розчину на поверхні НК  $Fe_3O_4$ /ДМСК. Через 120 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $Au^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $Fe_3O_4$ /ДМСК. Значна частина йонних форм  $Ag^+$  адсорбується за 30 – 60 хвилин. Практично через 120 – 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення комплексів  $Ag^+$  з водних розчинів на поверхні  $Fe_3O_4$ /ДМСК (табл. 4.5.2).

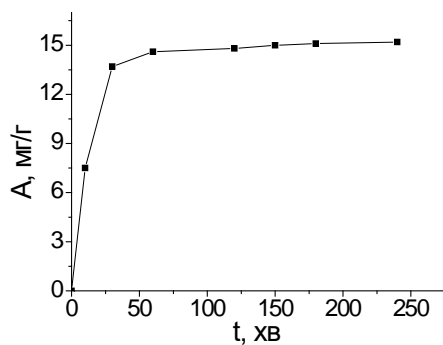


Рис 4.5.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

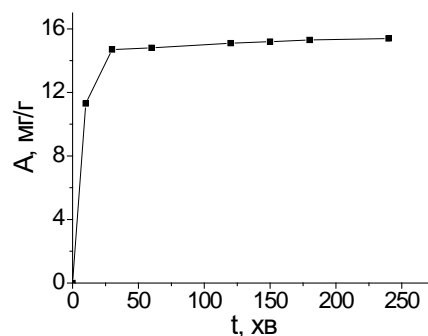


Рис 4.5.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

Максимальне значення для йонних форм  $\text{Au}^{3+}$   $R = 91,5\%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при  $\text{pH} = 1,5 - 1,8$ . Для комплексів  $\text{Ag}^+$   $R = 92,2\%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину при  $\text{pH} = 2,3 - 3,5$  відповідно.

Таблиця 4.5.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 1,5 - 1,8$  (для  $\text{Au}^{3+}$ );  $\text{pH} = 2,3 - 3,5$  (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
10	15,8	84,2	7,5	890	32,2	67,8	11,3	350
30	15,0	85,0	13,7	940	11,5	88,5	14,7	1280
60	12,5	87,5	14,6	1170	10,9	89,1	14,8	1360
120	11,0	89,0	14,8	1350	9,6	90,4	15,1	1570
150	10,1	89,9	15	1480	8,9	91,1	15,2	1710
180	9,2	90,8	15,1	1640	8,2	91,8	15,3	1870

240	8,5	91,5	15,2	1790	7,8	92,2	15,4	1970
-----	-----	------	------	------	-----	------	------	------

На рис. 4.5.5 та на рис. 4.5.6 показано ізоТЕРМИ адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ . З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбенту.

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200,0$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 30,5$  мг/г,  $R = 91,5$  %,  $E = 1790$  мл/г відповідно (табл. 4.5.3).

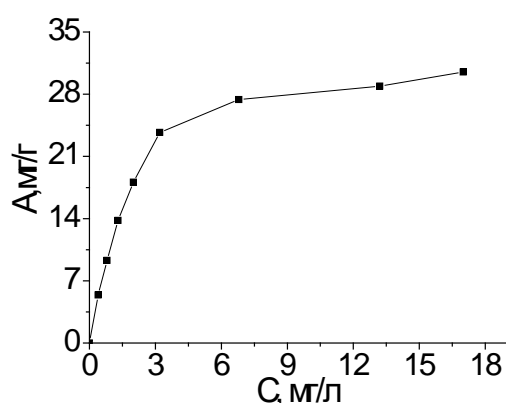


Рис. 4.5.5. Ізотерма адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

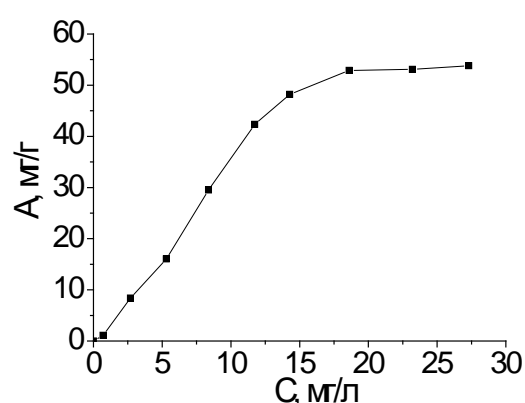


Рис. 4.5.6. Ізотерма адсорбції комплексів  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

В порівнянні з поверхнею чистого магнетиту,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  має дещо кращі адсорбційні характеристики.

Таблиця 4.5.3.

Дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
32,8	0,4	5,4	13500	7,3	0,7	1,1	1570

56,6	0,8	9,3	11620	52,4	2,6	8,3	3190
84,1	1,3	13,8	10610	101,3	5,3	16,0	3020
110,6	2	18,1	9050	185,3	8,3	29,5	3550
145,4	3,2	23,7	7410	265,5	11,7	42,3	3610
171,2	6,8	27,4	4030	303,4	14,2	48,2	3940
186,6	13,2	28,9	2190	336,0	18,6	52,9	2840
200,0	17	30,5	1790	341,8	23,2	53,1	2290
-	-	-	-	350,0	27,3	53,8	1970

А для комплексів  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність комплексів ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350,0$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 53,8$  мг/г,  $R = 92,2$  %,  $E = 1970$  мл/г.

В таблиці 4.5.4 наведено порівняльні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованими магнетитом та композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

Таблиця 4.5.4.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованим магнетитом та НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ .

Комплекси Композити	$\text{Au}^{3+}$			$\text{Ag}^+$		
	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	27,3	81,8	750	42,7	73,2	450
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$	30,5	91,5	1790	53,8	92,2	1970

#### 4.6. Адсорбція йонних форм $\text{Au}^{3+}$ і $\text{Ag}^+$ з водних розчинів на поверхні нанокомпозиту $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$

На рис. 4.6.1, рис. 4.6.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  від рН середовища розчину. Ступінь вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні синтезованого адсорбента  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$   $R = 85,7$  %, а  $A = 7,2$  мг/г при рН = 1,2 – 1,5. Хоча на графіку залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з розчину від рН середовища спостерігається

утворення двох основних піків в області рН 1,2 – 1,5 та 10,0 – 10,5, проте останній має невисокі значення ступеня адсорбції, а тому цей пік ми до уваги не брали. Цікаво, що для йонних форм  $\text{Ag}^+$  була одержана інша залежність, згідно якої максимальне вилучення йонних форм  $\text{Ag}^+$  з розчинів відбувається при рН від 2,9 до 3,5. При цьому експериментальні значення становлять:  $R = 37,0 - 39,9\%$ , а  $A = 3,2 - 3,5$  мг/г при рН = 2,9 – 3,5. Вилучення йонних форм дорогоцінних металів на поверхні НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  з розчинів відбувається краще, ніж на поверхні чистого кремнезему. Збільшення рН може призвести до гідролізу і руйнуванню утворених комплексів, що унеможливило подальшу адсорбцію з розчину.

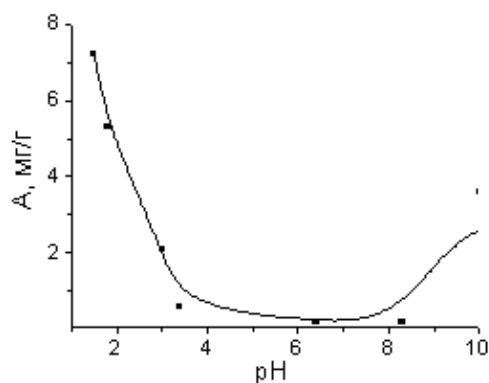


Рис 4.6.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  від рН середовища.

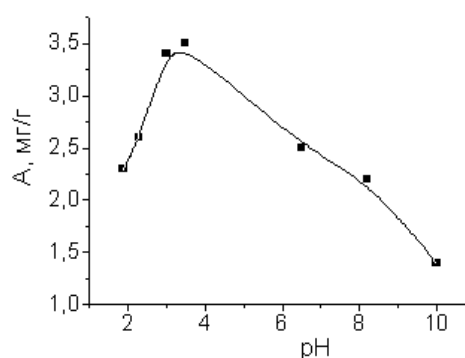


Рис 4.6.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  від рН середовища.

Експериментальні значення адсорбції і ступеня вилучення, та їх залежності від рН середовища показано в таблиці 4.6.1.

Таблиця 4.6.1.

Дані залежності адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  від рН середовища  $C_0 = 50,28$  мг/л (для  $\text{Au}^{3+}$ ) та  $C_0 = 52,07$  мг/л (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми									
$\text{Au}^{3+}$					$\text{Ag}^+$				
рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	рН	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г

1,5	7,2	7,2	85,7	1000	1,9	38,4	2,3	26,3	60
1,8	18,3	5,3	63,6	290	2,3	36,4	2,6	30,2	70
3,0	37,6	2,1	25,3	60	3,0	32,8	3,2	37,0	100
3,4	46,4	0,6	7,8	10	3,5	31,3	3,5	39,9	110
6,4	49,1	0,2	2,3	4	6,5	37,2	2,5	28,6	70
8,3	49,3	0,2	1,9	4	8,2	39,0	2,2	25,1	60
10,0	28,6	3,6	43,0	120	10,0	43,5	1,4	16,5	30
12,4	44,1	1,0	12,3	20	-	-	-	-	-

На рис. 4.6.3 та рис. 4.6.4 показано залежності адсорбції йонних форм золота та срібла від часу контакту на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

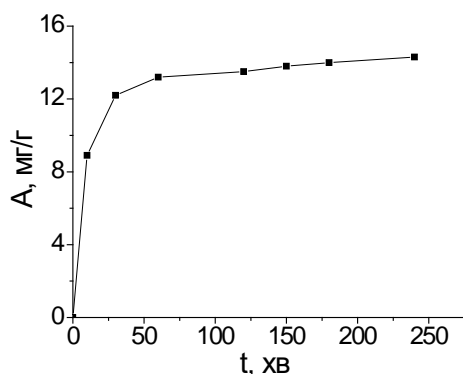


Рис 4.6.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

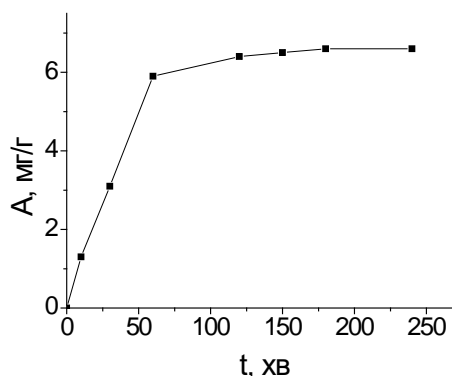


Рис 4.6.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні композиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Велика частина йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  адсорбується за перші 120 – 150 хв від часу контакту розчину з адсорбентом  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Через 150 хв практично настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ . Лише третина йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбується за 120 – 150 хвилин. Практично через 150 хв настає рівновага адсорбційного процесу вилучення йонних форм  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  (табл. 6.6.2).

Максимальне значення для йонних форм  $\text{Au}^{3+}$   $R = 85,7\%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину з  $C_0 = 100$  мг/л при  $\text{pH} = 1,2 - 1,5$ . Для йонних

форм  $\text{Ag}^+$   $R = 39,8 \%$  досягається через 240 хв від часу контакту розчину при  $\text{pH} = 2,9 - 3,5$  відповідно.

Таблиця 4.6.2.

Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ :  $C_0 = 100$  мг/л,  $\text{pH} = 1,2 - 1,5$  (для  $\text{Au}^{3+}$ );  $\text{pH} = 2,9 - 3,5$  (для  $\text{Ag}^+$ ),  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $T = 298$  К.

Йонні форми								
t, хв	$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_p$ , мг/л	$R$ , %	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
10	46,4	53,6	8,9	190	92,1	7,9	1,3	10
30	30,1	69,9	12,2	390	81,4	18,6	3,1	40
60	25,5	74,5	13,2	490	64,4	35,6	5,9	90
120	18,8	81,2	13,5	720	61,5	38,5	6,4	100
150	17,1	82,9	13,8	810	60,9	39,1	6,5	110
180	15,7	84,3	14	890	60,3	39,7	6,6	110
240	14,3	85,7	14,3	1000	60,2	39,8	6,6	110

На рис. 4.6.5 та на рис. 4.6.6 показано ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  на поверхні нанокompозиту  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ . З експериментальних даних видно, що зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні адсорбенту.

Адсорбційна ємність йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також обраховані коефіцієнти розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 200$  мг/л, наважки 0,03 г та об'єму 5 мл, становлять:  $A = 28,6$  мг/г,  $R = 85,7 \%$ ,  $E = 1000$  мл/г відповідно.



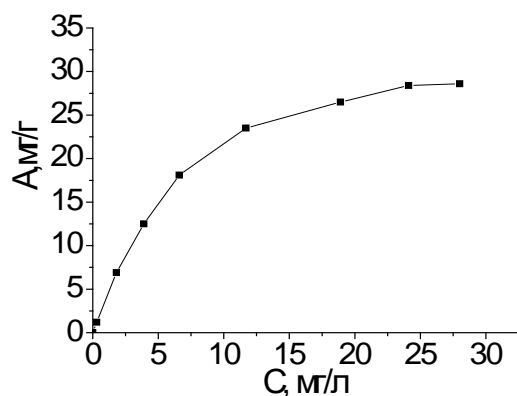


Рис. 4.6.5. Ізотерма адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  з розчину на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

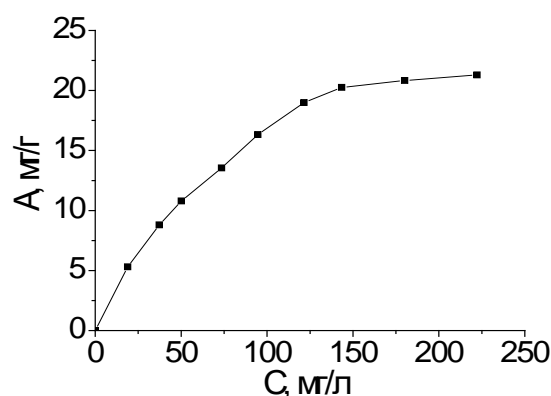


Рис. 4.6.6. Ізотерма адсорбції комплексів  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

В порівнянні з поверхнею чистого кремнезему,  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  має дещо кращі адсорбційні характеристики. Для йонних форм  $\text{Ag}^+$  адсорбційна ємність ( $A$ , мг/г), ступінь вилучення ( $R$ , %), а також коефіцієнт розподілу  $E$  (мл/г) при максимальній концентрації вихідного розчину  $C_0 = 350$  мг/л та тієї ж наважки і об'єму відповідно становлять:  $A = 23,2$  мг/г,  $R = 39,8$  %,  $E = 110$  мл/г (табл. 4.6.3).

Таблиця 4.6.3.

Дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з розчину на поверхні НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Йонні форми							
$\text{Au}^{3+}$				$\text{Ag}^+$			
$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г	$C_0$ , мг/л	$C_p$ , мг/л	$A$ , мг/г	$E$ , мл/г
7,5	0,3	1,2	4000	24,4	14,2	1,7	120
43,2	1,8	6,9	3830	68,4	35,4	5,5	150
78,9	3,9	12,5	3200	111,2	54,8	9,4	170
115,2	6,6	18,1	2740	154,1	78,5	12,6	160
152,7	11,7	23,5	2010	188,1	92,1	16,0	170
177,9	18,9	26,5	1400	233,5	115,3	19,7	170
194,5	24,1	28,4	1180	276,7	145,9	21,8	150
200	28	28,6	1000	323,7	187,5	22,7	120

				350,0	210,7	23,2	110
--	--	--	--	-------	-------	------	-----

В таблиці 4.6.4 наведено порівняльні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів кремнеземом та синтезованим композитом  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Таблиця 4.6.4.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів синтезованим магнетитом та НК  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

Комплекси Композити	$\text{Au}^{3+}$			$\text{Ag}^+$		
	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
$\text{SiO}_2$	25,4	76,2	530	21,3	36,5	10
$\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$	28,6	85,7	1000	23,2	39,8	110

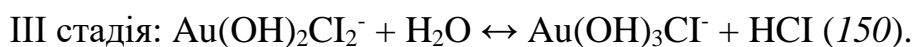
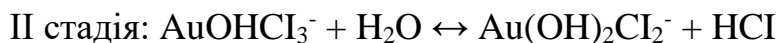
Встановлено (табл. 4.6.5), що кінетика адсорбції йонних форм золота(III) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці.

Таблиця 4.6.5.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції комплексів  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

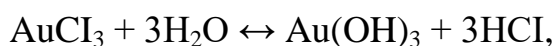
Композити	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,684	5,133	-0,022	0,999	13,947	0,012	2,220
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$	0,960	10,818	-0,022	0,999	17,001	0,004	1,024
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$	0,841	7,064	-0,023	0,999	16,581	0,011	2,887
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$	0,863	6,579	-0,024	0,999	15,674	0,009	2,079
$\text{SiO}_2$	0,956	7,790	-0,025	0,999	13,330	0,007	1,129
$\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$	0,838	6,149	-0,018	0,999	14,577	0,010	2,045

Це означає, що на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми золота(III), які утворюються в процесі гідролізу при  $pH = 3,5 - 4,5$ :

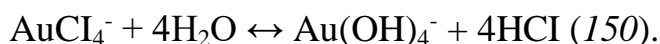


Проте, ймовірність проходження III стадії гідролізу в аміачно – ацетатному буфері за  $pH = 4$  незначна, оскільки зменшується стійкість утворених в процесі гідролізу гідроксикомплексів золота.

При  $pH 6 - 8$  може відбуватися дисоціація комплексу  $AuCl_4^-$  з подальшим гідролізом до нестійкого амфотерного гідроксиду  $Au(OH)_3$ :



а при  $pH > 10$  можливе утворення тетрагідроксіяурату:



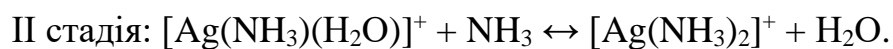
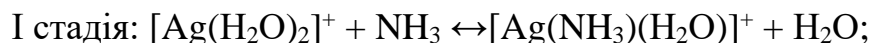
Таблиця 4.6.6.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм  $Ag^+$  з водних розчинів синтезованими НК.

Композити	Псевдоперший порядок			Псевводругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,919	8,082	-0,031	0,978	13,600	0,003	0,446
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	0,836	7,783	-0,018	0,998	16,197	0,005	1,201
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,946	11,504	-0,030	0,974	18,268	0,002	0,506
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,775	4,378	-0,022	0,999	15,567	0,021	4,980
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,904	3,894	-0,021	0,983	6,805	0,006	0,223
<b>SiO<sub>2</sub>/ДМСК</b>	0,987	6,558	-0,030	0,978	7,967	0,003	0,131

Встановлено (табл. 4.6.6), що кінетика адсорбції комплексів срібла(I) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції

( $R^2$ ), який наближається до одиниці. На поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми срібла(I), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при pH = 7,5 – 8,5:



Ймовірно, що саме комплекси  $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  та  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  одночасно адсорбуються на поверхнях НК (150).

Ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  та  $\text{Ag}^+$  з водних розчинів також відносяться до  $L$  – типу, де співвідношення між концентрацією комплексів у розчині та комплексів, що адсорбувались на поверхні наноконкомпозитів, зменшується зі збільшенням вихідної концентрації розчиненої речовини, що, в свою чергу, обумовлює ввігнутий характер кривих ізотерм та насичення поверхні адсорбенту.  $L$  – ізотерми Ленгмюра є типовими для мономолекулярної адсорбції, де адсорбований шар розподіляється по всій поверхні товщиною в одну молекулу.

Отримані експериментальні дані також були проаналізовані з позиції відповідності рівнянням моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха.

Таблиця 4.6.7.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $\text{Au}^{3+}$  з водних розчинів наноконкомпозитами на основі  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{SiO}_2$

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_\phi$	$1/n$	$R^2$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	$36 \pm 2$	$0,088 \pm 0,011$	0,98101	$1,531 \pm 0,298$	$1,644 \pm 0,187$	0,83943
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	$53 \pm 6$	$0,213 \pm 0,027$	0,94124	$1,364 \pm 0,136$	$2,531 \pm 0,119$	0,94344
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ – АПС</b>	$45 \pm 2$	$0,563 \pm 0,044$	0,98660	$1,701 \pm 0,167$	$3,199 \pm 0,077$	0,94647
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	$34 \pm 0,6$	$0,549 \pm$	0,99753	$2,288 \pm$	$2,815 \pm$	0,87101

		0,051		0,385	0,123	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37 ± 1	0,127 ± 0,007	0,99464	1,456 ± 0,149	1,785 ± 0,111	0,9428
<b>SiO<sub>2</sub>/ДМСК</b>	28 ± 0,8	0,163 ± 0,023	0,99424	2,159 ± 0,180	1,977 ± 0,081	0,95989

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 4.6.7).

Значення  $K_L$  (л/мг) для комплексів  $Au^{3+}$  в діапазоні рН 1,8 – 3,5 становлять 0,088; 0,213; 0,563; 0,549; 0,127; 0,163 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів золота на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів золота дозволяють розташувати наноккомпозити, які наведені в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС} > SiO_2/ДМСК > Fe_3O_4 > Fe_3O_4/ДМСК > SiO_2$ .

Таблиця 4.6.8.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $Ag^+$  з водних розчинів наноккомпозитами на основі  $Fe_3O_4$  та  $SiO_2$ .

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	93 ± 9	0,01	0,95086	1,088 ± 0,065	0,918 ± 0,069	0,97500
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	123 ± 28	0,038 ± 0,004	0,82344	0,949 ± 0,086	1,549 ± 0,12	0,94762
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	84 ± 6	0,153 ± 0,018	0,96981	0,979 ± 0,12	2,082 ± 0,176	0,91094

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	107 ± 40	0,044 ± 0,012	0,67686	0,929 ± 0,081	1,439 ± 0,124	0,94974
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46 ± 10	0,005 ± 0,001	0,82500	1,017 ± 0,088	0,448 ± 0,063	0,95141
<b>SiO<sub>2</sub>/ДМСК</b>	31 ± 2	0,011 ± 0,001	0,97794	1,706 ± 0,163	1,022 ± 0,075	0,96498

Адсорбція комплексів Ag<sup>+</sup> може бути описана моделлю Ленгмюра, але краще описується рівнянням моделі Фрейндліха, на що вказують високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), що добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 4.6.8).

Значення  $K_f$  для комплексів Ag<sup>+</sup> становлять 1,088; 0,949; 0,979; 0,929; 1,017; 1,706 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів срібла на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів срібла дозволяють розташувати наноккомпозити в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4 > Fe_3O_4/\gamma - АПС > SiO_2/ДМСК > SiO_2$ .

#### Висновки до розділу IV

Досліджено адсорбційну активність нанорозмірних Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, наноккомпозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК та SiO<sub>2</sub>/ДМСК щодо йонних форм Au<sup>3+</sup> та Ag<sup>+</sup>. Встановлено, що при контакті розчину з НК переважна більшість йонних форм Au<sup>3+</sup> адсорбується на поверхнях Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС за 30 – 60 хвилин, а на поверхнях Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК, SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>/ДМСК за 150 хвилин. Зростання рівноважної концентрації йонних форм Au<sup>3+</sup> практично в усіх випадках призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні НК.

Більшість йонних форм Ag<sup>+</sup> адсорбується за перші 30 – 60 хвилин при контакті розчину з адсорбентами Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК, тоді як вилучення Ag<sup>+</sup> з поверхонь Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС та SiO<sub>2</sub>/ДМСК здійснюється за 150

хвилин. Зростання рівноважної концентрації йонних форм  $\text{Ag}^+$  також призводить до адсорбційного насичення моношару поверхні НК.

Всі кінетичні криві адсорбції йонних форм золота(III) та срібла(I) описуються рівнянням псевдодругого порядку, що вказує на адсорбційну іммобілізацію відразу ж двох йонних форм металів, які утворюються під час гідролізу.

Кращими адсорбційними параметрами для йонних форм  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  володіють НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma$  – АПС ( $A = 32,5$  мг/г;  $R = 97,5$  % для  $\text{Au}^{3+}$ ;  $A = 55,8$  мг/г;  $R = 95,7$  % для  $\text{Ag}^+$  відповідно). Найгіршими адсорбційними параметрами для йонних форм золота(III) та срібла(I) володіє пірогенний кремнезем ( $A = 25,4$  мг/г;  $R = 76,2$  % для  $\text{Au}^{3+}$ ;  $A = 21,3$  мг/г;  $R = 36,5$  % для  $\text{Ag}^+$  відповідно).

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо йонних форм золота(III) та срібла(I) дозволяють розташувати наноккомпозити в таку експериментальну залежність:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma - \text{АПС} > \text{SiO}_2/\text{ДМСК} > \text{SiO}_2$ .

Порівняльні дослідження, виконані в цьому розділі, свідчать про значно вищу адсорбційну активність поверхні нанорозмірного магнетиту (і наноккомпозитів на його основі) щодо йонних форм дорогоцінних металів  $\text{Au}^{3+}$  і  $\text{Ag}^+$ , ніж поверхні пірогенного кремнезему, що може бути пояснено кількістю активних поверхневих груп:  $24$  мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  проти  $7 - 9,5$  мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні пірогенного  $\text{SiO}_2$ .

## **РОЗДІЛ V. АДСОРБЦІЯ ЙОННИХ ФОРМ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОСТРУКТУРАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ**

### **5.1. Дослідження ізотерм адсорбції йонних форм важких металів $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ магніточутливими нанокompозитами на основі магнетиту**

З метою перевірки адсорбційної здатності нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та  $\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  було проведено адсорбцію йонних форм та комплексів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  з водних розчинів нітратів відповідних солей, які готували із стандартних розчинів (ГСЗ). Робочий діапазон початкових концентрацій для всіх комплексів становив 10 – 200 мг/л. Слід також відмітити, що авторами (151) раніше вже проводились дослідження адсорбційної здатності поверхні магнетиту та нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  щодо вилучення комплексів  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , проте, на менших концентраціях (від  $10^{-3}$  – до 1 ммоль/л для всіх комплексів).

На рис. 5.1.1 та 5.1.2 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  від рН середовища.

Йонні форми  $\text{Cd}^{2+}$  найкраще адсорбуються на поверхні ГА (94,6 % при рН 7,9), на  $-\text{NH}_2$  груп поверхні АПС (92,2 % при рН 7,9) та  $-\text{SH}$  і  $-\text{C}=\text{O}$  груп поверхні ДМСК (магнетиту) 86,8 % при рН 7,9), найгірше – на поверхні магнетиту (62,2 % при рН 8,1). Основна частина речовини адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.

Йонні форми  $\text{Pb}^{2+}$  найкраще адсорбуються на поверхні ГА (85,5 – 83,3 % при рН 3,8 – 9,0), на  $-\text{NH}_2$  груп поверхні АПС (89,7 % при рН 9,0) та  $-\text{SH}$  і  $-\text{C}=\text{O}$  груп поверхні ДМСК (магнетиту) 85,1 % при рН 3,8), найгірше – на поверхні магнетиту (63,2 – 68,0 % при рН 3,8 – 9,0). Основна частина речовини адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.



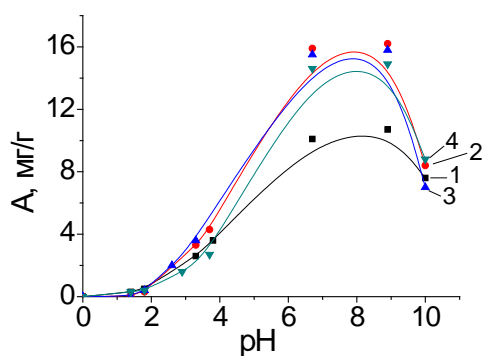


Рис. 5.1.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) від рН середовища при  $T = 298 \text{ K}$ .

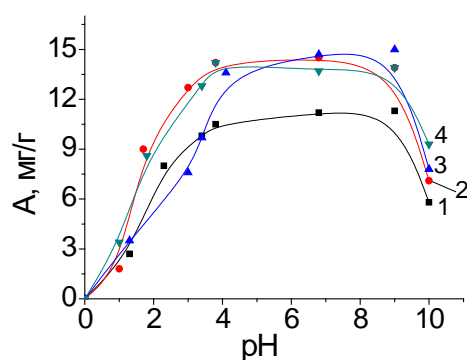


Рис. 5.1.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) від рН середовища при  $T = 298 \text{ K}$ .

При  $298 \text{ K}$  для  $\text{Cd}^{2+}$  адсорбція  $A$  має найбільше значення  $30,2 \text{ мг/г}$  на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ , найменше – на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $21,1 \text{ мг/г}$  відповідно; максимальне вилучення йонних форм кадмію відбувається за перші  $30 - 60$  хвилин,  $R$ , % найбільше  $90,5 \%$  на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (рис. 5.1.3). За кімнатної температури та при рН  $8,9$  найкращими адсорбентами для комплексів  $\text{Cd}^{2+}$  є:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  ( $90,5 \%$ ) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  ( $82,3 \%$ ); найгірші -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  ( $67,0 \%$ ).

При  $298 \text{ K}$  для  $\text{Pb}^{2+}$  адсорбція  $A$  має найбільше значення  $33,2 \text{ мг/г}$  на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ , найменше – на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $20,1 \text{ мг/г}$  відповідно; максимальне вилучення йонних форм свинцю відбувається за перші  $30 - 60$  хвилин,  $R$ , % найбільше  $99,5 \%$  на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (рис. 5.1.4); Найкращими адсорбентами для комплексів  $\text{Pb}^{2+}$  при рН  $6,9$  є:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  ( $99,5 \%$ ) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  ( $89,8 \%$ ); найгірші –  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  ( $63,8 \%$ ). Вочевидь, для обох комплексів така залежність може бути пояснена тим, що наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  володіють активними функціональними групами  $-\text{NH}_2$  групами, які, як відомо, є добрими лігандами при комплексоутворенні. А для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ , авторами (136) встановлено, що йони  $\text{Pb}^{2+}$  чи  $\text{Cd}^{2+}$  координуються з одним атомом Сульфуру і одним атомом Оксигену мезо-ДМСК, як це зазначалось раніше.

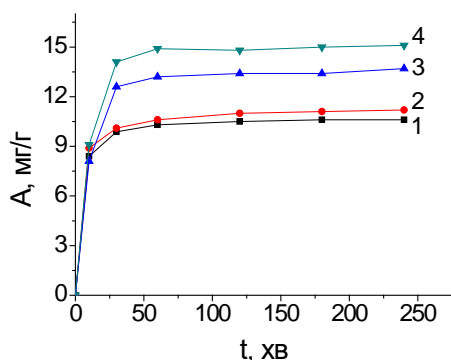


Рис. 5.1.3. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,9$ .

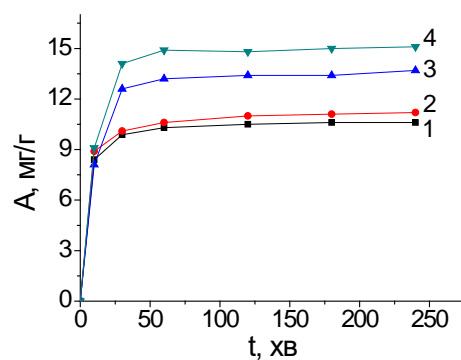


Рис. 5.1.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Pb}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 6,9$ .

На рис. 5.1.5, 5.1.6 та 5.1.7 показано ізоТЕРМИ адсорбції йонних форм важких металів  $\text{Cd}(\text{II})$  і  $\text{Pb}(\text{II})$  відповідно. ІзоТЕРМИ адсорбції цих комплексів з водних розчинів відносяться до  $L$  – типу ізоТЕРМ Ленгмюра, що є типовими для мономолекулярної адсорбції. Одержані експериментальні результати свідчать про адсорбційну активність поверхні магнетиту та композитів на його основі щодо йонних форм  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ .

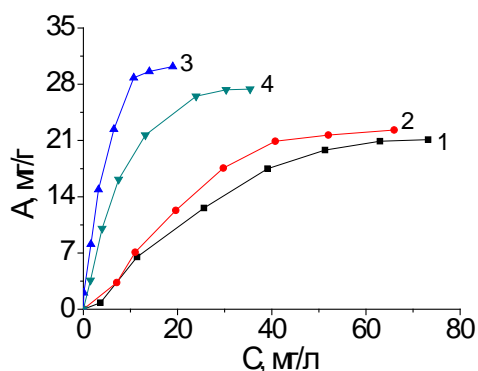


Рис. 5.1.5. ІзоТЕРМИ адсорбції йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,9$ .

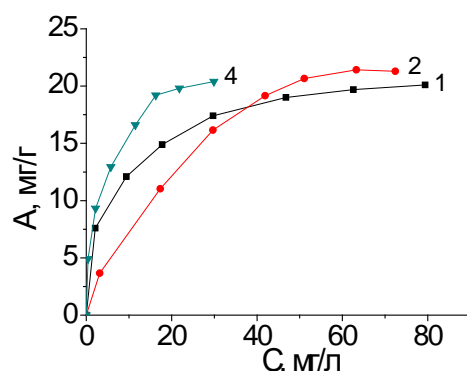


Рис. 5.1.6. ІзоТЕРМИ адсорбції йонних форм  $\text{Pb}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 6,9$ .

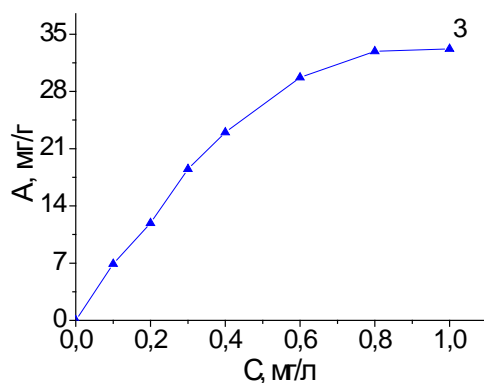


Рис. 5.1.7. Ізотерма адсорбції йонних форм  $Pb^{2+}$  на поверхні НК  $Fe_3O_4/\gamma$ -АПС (3) при  $T = 298\text{ K}$  і при  $pH = 6,9$ .

Таблиця 5.1.1.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  з водних розчинів їх солей на поверхні синтезованих НК.

Комплекси Композити	$Cd^{2+}$			$Pb^{2+}$		
	$A, \text{мг/г}$	$R, \%$	$E, \text{мл/г}$	$A, \text{мг/г}$	$R, \%$	$E, \text{мл/г}$
$Fe_3O_4$	21,1	63,4	290	20,1	60,3	253
$Fe_3O_4/ГА$	22,3	67,0	338	21,3	63,8	294
$Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}$	30,2	90,5	1590	33,2	99,5	33200
$Fe_3O_4/ДМСК$	27,4	82,3	774	29,9	89,8	1467

В таблиці 5.1.1 наведено порівняльні експериментальні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції йонних форм  $Cd^{2+}$  та  $Pb^{2+}$  з водних розчинів їх солей на поверхні синтезованих НК.

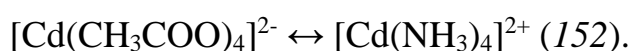
Таблиця 5.1.2.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм  $Cd^{2+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

НК	Псевдоперший порядок			Псевводругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
$Fe_3O_4$	0,795	3,889	-0,034	0,999	10,727	0,036	4,045
$Fe_3O_4/ГА$	0,824	3,697	-0,022	0,999	11,342	0,025	3,136

<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,621	4,408	-0,019	0,999	13,920	0,015	2,815
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,732	4,771	-0,025	0,999	15,382	0,016	3,648

Встановлено (табл. 5.1.2), що кінетика адсорбції йонних форм кадмію(II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Таким чином, на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми кадмію(II), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при pH = 7,9 – 8,0:



При pH = 7 (нейтральне середовище) може також існувати аквакомплекс кадмію  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ; при 7 – 8 також може утворитись проміжний амін – ацетатний комплекс складу  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ .

Таблиця 5.1.3.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм Pb<sup>2+</sup> з водних розчинів синтезованими НК.

НК	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,858	4,595	-0,028	0,999	10,283	0,021	2,142
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	0,725	3,680	-0,028	0,999	10,803	0,031	3,483
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,764	5,249	-0,020	0,999	15,293	0,015	3,375
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,850	6,772	-0,023	0,999	16,966	0,013	3,582

Встановлено (табл. 5.2.3), що кінетика адсорбції комплексів свинцю(II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Це означає, що на поверхні НК може адсорбуватися дві різні йонні форми свинцю(II), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при pH = 7,9 – 8,5:



За нейтрального середовища може існувати також аквакомплекс  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Утворення амінокомплексів при рН 7 – 8 малохарактерне.

Ізотерми адсорбції комплексів  $\text{Cd}^{2+}$  та  $\text{Pb}^{2+}$  з водних розчинів також відносяться до  $L$  – типу.

Отримані експериментальні дані також були проаналізовані з позиції відповідності рівнянням моделей ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха.

Таблиця 5.1.4.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими НК.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_\phi$	$1/n$	$R^2$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	$36 \pm 4$	$0,02 \pm 0,003$	0,95220	$0,602 \pm 0,107$	$0,947 \pm 0,135$	0,91282
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	$39 \pm 6$	$0,024 \pm 0,004$	0,89885	$0,926 \pm 0,133$	$1,188 \pm 0,175$	0,90910
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	$36 \pm 3$	$0,259 \pm 0,071$	0,96087	$1,722 \pm 0,569$	$1,839 \pm 0,101$	0,98379
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	$37 \pm 2$	$0,090 \pm 0,011$	0,98065	$1,762 \pm 0,144$	$1,619 \pm 0,226$	0,91639

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними, проте, НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА краще описується моделлю Фрейндліха (табл. 5.1.4).

Значення  $K_L$  (л/мг) для йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$  при рН 6,9 становлять 0,02; 0,024; 0,0259; 0,09 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів кадмію на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо йонних форм кадмію(II) дозволяють розташувати наноккомпозити, який

наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС} \sim Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4$ .

Таблиця 5.1.5.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $Pb^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими НК.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_{\infty}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
$Fe_3O_4$	$21 \pm 0,4$	$0,155 \pm 0,027$	0,99735	$2,248 \pm 0,051$	$3,635 \pm 0,227$	0,97949
$Fe_3O_4/ГА$	$29 \pm 2$	$0,042 \pm 0,004$	0,98446	$1,349 \pm 0,072$	$1,707 \pm 0,112$	0,97764
$Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}$	$61 \pm 8$	$1,350 \pm 0,131$	0,92651	$4,919 \pm 0,156$	$1,401 \pm 0,129$	0,95833
$Fe_3O_4/ДМСК$	$22 \pm 0,9$	$0,343 \pm 0,089$	0,99163	$2,322 \pm 0,034$	$2,920 \pm 0,128$	0,98944

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 5.1.5).

Значення  $K_L$  (л/мг) для йонних форм  $Pb^{2+}$  при рН 7,9 становлять 0,155; 0,042; 1,350; 0,343 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів плюмбуму на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_{\infty}$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів плюмбуму(II) дозволяють розташувати наноккомпозити, який наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС} > Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4$ .

## 5.2. Дослідження ізотерм адсорбції йонних форм важких металів $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ магніточутливими НК на основі магнетиту

На рис. 5.2.1, 5.2.2 та 5.2.3 показано залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  від рН середовища.

Йонні форми  $\text{Ni}^{2+}$  найкраще адсорбуються на поверхні ГА (79,0 % при рН 8,5), на  $-\text{NH}_2$  групи поверхні АПС (71,2 % при рН 8,3) та  $-\text{SH}$  групи поверхні ДМСК ((магнетиту) 70,0 % при рН 8,6), найгірше – на поверхні магнетиту (57,4 % при рН 8,5). Основна частина речовини адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.

Йонні форми  $\text{Zn}^{2+}$  найкраще адсорбуються на поверхні ГА (98,5 % при рН 8,4), на  $-\text{NH}_2$  групи поверхні АПС (95,8 % при рН 8,9) та  $-\text{SH}$  групи поверхні ДМСК ((магнетиту) 91,9 % при рН 8,9), найгірше – на поверхні магнетиту (65,2 % при рН 8,4). Основна частина речовини адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.

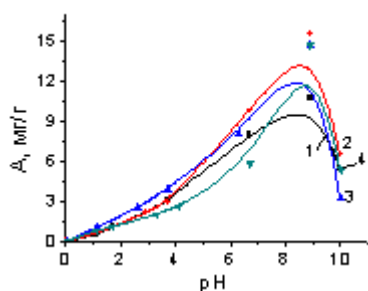


Рис. 5.2.1. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) від рН середовища при  $T = 298 \text{ К}$ .

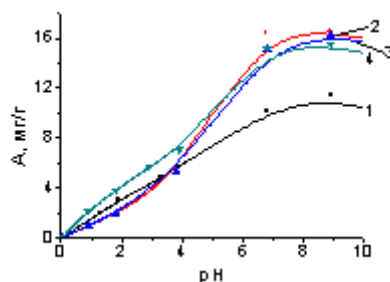


Рис. 5.2.2. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) від рН середовища при  $T = 298 \text{ К}$ .

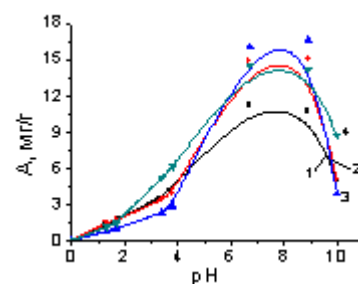


Рис. 5.2.3. Графік залежності адсорбції йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) від рН середовища при  $T = 298 \text{ К}$ .

Йонні форми  $\text{Cu}^{2+}$  найкраще адсорбуються на  $-\text{NH}_2$  групи поверхні АПС (95,0 % при рН 7,8) та на поверхні ГА (87,5 % при рН 7,8),  $-\text{SH}$  групи поверхні

ДМСК ((магнетиту) 84,8% при рН 7,8), найгірше – на поверхні магнетиту (64,7 % при рН 7,8). Основна частина речовини адсорбується за перші 60 – 90 хв, що добре узгоджується із кінетичними даними.

При 298 К для  $\text{Ni}^{2+}$  адсорбція  $A$  має найбільше значення 26,3 мг/г на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ , найменше – на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  19,2 мг/г відповідно; максимальне вилучення йонних форм нікелю відбувається за перші 30 – 60 хвилин,  $R$ , % найбільше 79,0 % на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (рис. 5.2.4). За кімнатної температури та при рН 8,5 найкращими адсорбентами для комплексів  $\text{Ni}^{2+}$  є:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (79,0 %) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (71,2 %); найгірші -  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (70,0 %).

При 298 К для  $\text{Zn}^{2+}$  адсорбція  $A$  має найбільше значення 32,8 мг/г на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ , найменше – на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  21,7 мг/г відповідно; максимальне вилучення йонних форм цинку відбувається за перші 30 – 60 хвилин,  $R$ , % найбільше 98,5 % на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (рис. 5.2.5). За кімнатної температури та при рН 8,9 найкращими адсорбентами для йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$  є:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (98,5 %),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (95,8 %) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (91,9 %); найгірші -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (65,2 %).

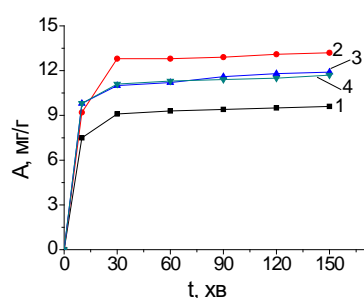


Рис. 5.2.4. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,5$ .

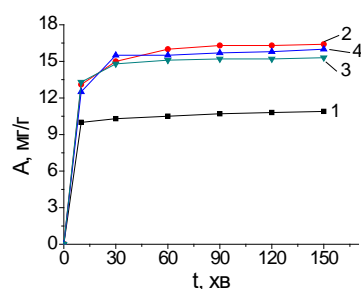


Рис. 5.2.5. Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$  від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,9$ .

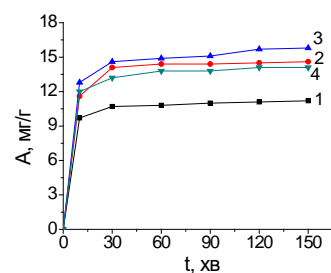


Рис. 5.2.6 Залежність адсорбції йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  поверхнями від часу контакту розчину на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 7,8$ .



При 298 К для  $\text{Cu}^{2+}$  адсорбція  $A$  має найбільше значення 31,7 мг/г на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$ , найменше – на  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  21,6 мг/г відповідно; максимальне вилучення йонів купруму відбувається за перші 30 – 60 хвилин,  $R$ , % найбільше 95,0 % на композиті  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (рис. 5.2.6.). За кімнатної температури та при рН 7,8 найкращими адсорбентами для йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  є:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (95,0 %),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (87,5 %) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (84,8 %); найгірші -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (64,7 %).

Вочевидь, для цих комплексів така залежність може бути пояснена тим, що наноккомпозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  володіють активними функціональними групами –  $\text{NH}_2$  групами, які, як відомо, є добрими лігандами при комплексоутворенні, що підтверджується, зокрема, для комплексів  $\text{Cu(II)}$ . Це, можливо, пов'язано із утворенням на поверхні наноккомпозиту стійких комплексів міді за участю аміногруп. А для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ , авторами (136) встановлено, що йонні форми  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  координуються з кожним з двох атомів сірки.

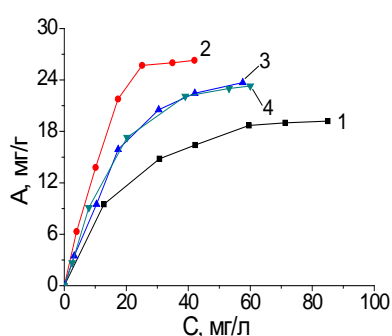


Рис. 5.2.7. Ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,5$ .

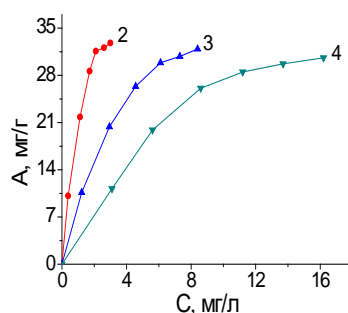


Рис. 5.2.8. Ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  (3),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 8,9$ .

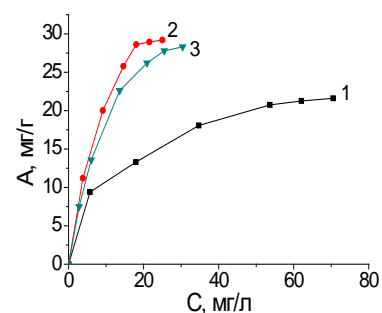


Рис. 5.2.9. Ізотерми адсорбції йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  (2),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  (4) при  $T = 298 \text{ K}$  і при  $\text{pH} = 7,8$ .

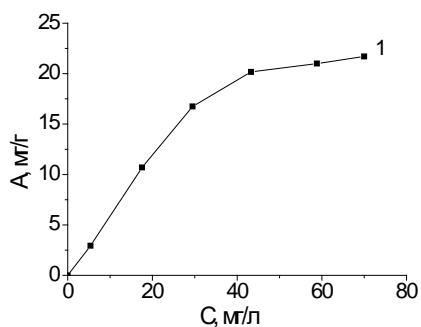


Рис. 5.2.10. Ізотерма адсорбції йонних форм  $Zn^{2+}$  на поверхні  $Fe_3O_4$  (1) при  $T = 298\text{ K}$  і при  $pH = 8,9$ .

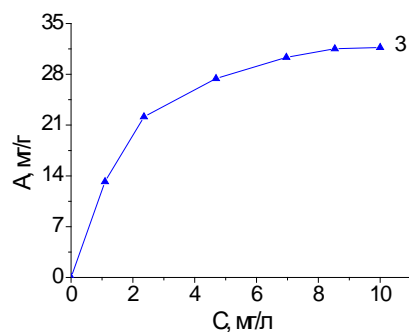


Рис. 5.2.11. Ізотерма адсорбції йонних форм  $Cu^{2+}$  на поверхні НК  $Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}$  (3) при  $T = 298\text{ K}$  і при  $pH = 7,8$ .

На рис. 5.2.7, 5.2.8, 5.2.9, 5.2.10 та 5.2.11 показано ізотерми адсорбції йонних форм важких металів  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$  і  $Cu(II)$  відповідно. Ізотерми адсорбції цих йонних форм з водних розчинів відносяться до  $L$  – типу ізотерм Ленгмюра. Одержані експериментальні результати свідчать про адсорбційну активність поверхні магнетиту та композитів на його основі щодо йонних форм  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  та  $Cu^{2+}$ .

Таблиця 5.2.1.

Зведені дані щодо адсорбції йонних форм  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  з водних розчинів їх солей на поверхні синтезованих НК.

Комплекси  Композити	$Ni^{2+}$			$Zn^{2+}$			$Cu^{2+}$		
	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г	$A$ , мг/г	$R$ , %	$E$ , мл/г
$Fe_3O_4$	19,2	57,5	220	21,7	65,2	310	21,6	64,7	310
$Fe_3O_4/ГА$	26,3	79,0	630	32,8	98,5	10930	29,2	87,5	1170
$Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}$	23,7	71,2	410	31,9	95,8	3800	31,7	95,0	3170
$Fe_3O_4/ДМСК$	23,3	70,0	390	30,6	91,9	1890	28,3	84,8	930

В таблиці 5.2.1 наведено порівняльні експериментальні дані основних характеристик ( $A$ ,  $R$ ,  $E$ ) щодо адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  з водних розчинів їх солей на поверхні синтезованих НК.

Таблиця 5.2.2.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

НК	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>	0,791	3,357	-0,033	0,999	9,746	0,037	3,410
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}</math></b>	0,737	4,678	-0,034	0,999	13,479	0,022	3,833
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}</math></b>	0,853	4,743	-0,033	0,999	12,106	0,025	3,540
<b><math>\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}</math></b>	0,681	3,423	-0,028	0,999	11,798	0,036	4,930

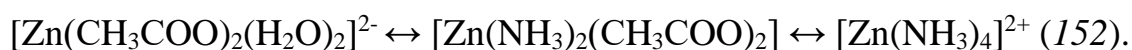
Встановлено (табл. 5.2.2), що кінетика адсорбції йонних форм нікелю(II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Це означає, що на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми нікелю(II), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при  $\text{pH} = 7,9 - 8,5$ :



Для йонних форм нікелю(II) характерне утворення комплексів з координаційним числом 4. Можливе також утворення комплексів з координаційним числом 6. За слаболужного середовища аквакомплекс нікелю перетворюється в амінокомплекс, саме тому найбільш ймовірна адсорбція саме цих комплексів на поверхні НК.

Встановлено (табл. 5.2.3), що кінетика адсорбції йонних форм цинку(II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Це означає, що на поверхні НК адсорбується

дві різні йонні форми цинку(II), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при pH = 7,9 – 8,5:



Таблиця 5.2.3.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

НК	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,710	2,840	-0,030	0,999	10,984	0,048	5,703
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	0,884	6,737	-0,041	0,999	16,731	0,020	5,379
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,677	4,742	-0,031	0,999	16,197	0,025	6,400
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,737	3,815	-0,037	0,999	15,427	0,045	10,534

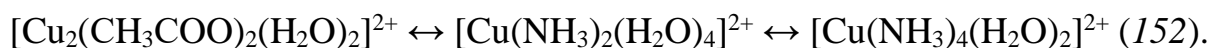
За нейтрального середовища може також існувати аквакомплекс цинку  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , який при зростанні pH менш стійкий, а також проміжний нейтральний комплекс  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , що також менш стійкий при pH 8, тому найбільш ймовірна адсорбція акваацетату та амінокомплексу цинку на поверхні НК.

Таблиця 5.2.4.

Зведені дані щодо кінетики при адсорбції йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  з водних розчинів синтезованими НК.

НК	Псевдоперший порядок			Псевдодругий порядок			
	$R^2$	$A_{max}$	$k_1$	$R^2$	$A_{max}$	$k_2$	$v_0$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,756	3,284	-0,032	0,999	11,308	0,043	5,394
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	0,741	4,293	-0,036	0,999	14,788	0,032	6,821
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	0,817	6,670	-0,033	0,999	16,072	0,017	4,244
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	0,703	5,039	-0,038	0,999	14,308	0,030	5,964

Встановлено (табл. 5.2.4), що кінетика адсорбції йонних форм міді(II) поверхнями НК в усіх випадках описується моделлю псевдодругого порядку, що видно із позитивних значень константи швидкості ( $k_2$ ) та коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ), який наближається до одиниці. Це означає, що на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми міді(II), які утворюються в процесі взаємодії з аміачно – ацетатним буфером при pH = 7,9 – 8,5:



З даної групи важких металів для йонних форм  $\text{Cu}^{2+}$  найбільш характерне утворення аква – та амінокомплексів при чому як з координаційним числом 4, так і 6. При pH 8 – 9 скоріш за все адсорбуються на поверхні НК одночасно  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  та  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ .

Таблиця 5.2.5.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими НК.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	23 ± 0,6	0,053 ± 0,005	0,99666	1,782 ± 0,110	2,621 ± 0,293	0,95137
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА</b>	39 ± 5	0,058 ± 0,011	0,94416	1,631 ± 0,163	1,613 ± 0,245	0,91876
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-АПС</b>	36 ± 3	0,038 ± 0,004	0,95641	1,300 ± 0,121	1,471 ± 0,177	0,94505
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК</b>	34 ± 4	0,041 ± 0,007	0,96490	1,274 ± 0,146	1,474 ± 0,223	0,91985

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 5.2.5).

Значення  $K_L$  (л/мг) для комплексів  $Ni^{2+}$  при рН 7,9 становлять 0,053; 0,058; 0,038; 0,041 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів нікелю на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів нікелю(II) дозволяють розташувати наноккомпозити, який наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС} > Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4$ .

Таблиця 5.2.6.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $Zn^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими НК.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_\infty$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_f$	$1/n$	$R^2$
<b><math>Fe_3O_4</math></b>	$42 \pm 12$	$0,017 \pm 0,004$	0,78579	$0,961 \pm 0,134$	$1,258 \pm 0,181$	0,92542
<b><math>Fe_3O_4/ГА</math></b>	$51 \pm 4$	$0,683 \pm 0,082$	0,97021	$3,587 \pm 0,075$	$1,655 \pm 0,185$	0,95149
<b><math>Fe_3O_4/\gamma\text{-АПС}</math></b>	$48 \pm 2$	$0,251 \pm 0,016$	0,99085	$2,746 \pm 0,093$	$1,746 \pm 0,165$	0,96352
<b><math>Fe_3O_4/ДМСК</math></b>	$50 \pm 6$	$0,110 \pm 0,017$	0,93858	$2,232 \pm 0,170$	$1,658 \pm 0,262$	0,91307

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 5.2.6).

Значення  $K_L$  (л/мг) для йонних форм  $Zn^{2+}$  при рН 7,9 становлять 0,017; 0,683; 0,251; 0,110 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів цинку на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо комплексів цинку(II) дозволяють розташувати наноккомпозити, який

наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4/\gamma-АПС > Fe_3O_4$ .

Таблиця 5.2.7.

Зведені дані щодо обрахунків констант за Ленгмюром та за Фрейндліхом при адсорбції йонних форм  $Cu^{2+}$  з водних розчинів магніточутливими НК.

Поверхня	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха		
	$A_{\infty}$ , мг/г	$K_L$ , л/мг	$R^2$	$K_F$	$1/n$	$R^2$
$Fe_3O_4$	$25 \pm 1$	$0,077 \pm 0,014$	0,99093	$2,031 \pm 0,048$	$2,896 \pm 0,138$	0,98974
$Fe_3O_4/ГА$	$42 \pm 2$	$0,101 \pm 0,011$	0,98371	$2,155 \pm 0,120$	$1,891 \pm 0,197$	0,95699
$Fe_3O_4/\gamma-АПС$	$38 \pm 1$	$0,540 \pm 0,046$	0,99750	$3,162 \pm 0,116$	$2,603 \pm 0,400$	0,91692
$Fe_3O_4/ДМСК$	$40 \pm 1$	$0,088 \pm 0,005$	0,99394	$1,944 \pm 0,107$	$1,780 \pm 0,170$	0,96335

Високі значення коефіцієнту кореляції ( $R^2$ ) показують, що спорідненість адсорбату до поверхні адсорбенту в кожному випадку є дуже великою, а тому рівняння моделі Ленгмюра добре узгоджується з експериментальними даними (табл. 5.2.7).

Значення  $K_L$  (л/мг) для йонних форм  $Cu^{2+}$  при рН 7,9 становлять 0,077; 0,101; 0,540; 0,088 відповідно, що задовільно підтверджує проходження адсорбції комплексів купруму на поверхнях синтезованих адсорбентів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_{\infty}$  (мг/г) адсорбентів щодо йонних форм купруму(II) дозволяють розташувати наноккомпозити, який наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $Fe_3O_4/ГА > Fe_3O_4/ДМСК > Fe_3O_4/\gamma- АПС > Fe_3O_4$ .

## Висновки до розділу V

Досліджено адсорбційні властивості магніточутливих НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  на основі магнетиту щодо вилучення йонних форм важких металів, зокрема:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  з водних розчинів їх нітратнокислих солей.

Кращими адсорбційними параметрами для йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  володіють НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС}$  ( $A = 30,2$  мг/г;  $R = 90,5$  % для  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $A = 33,2$  мг/г;  $R = 99,5$  % для  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $A = 31,7$  мг/г;  $R = 95,0$  % для  $\text{Cu}^{2+}$  відповідно). Кращими адсорбційними параметрами для йонних форм  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  володіють НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА}$  ( $A = 26,3$  мг/г;  $R = 79,0$  % для  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $A = 32,8$  мг/г;  $R = 98,5$  % для  $\text{Zn}^{2+}$  відповідно).

Найгіршими адсорбційними параметрами для всіх йонних форм володіє нанорозмірний магнетит ( $A = 21,1$  мг/г;  $R = 63,4$  % для  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $A = 20,1$  мг/г;  $R = 60,3$  % для  $\text{Pb}^{2+}$ ;  $A = 19,2$  мг/г;  $R = 57,5$  % для  $\text{Ni}^{2+}$ ;  $A = 21,7$  мг/г;  $R = 65,2$  % для  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $A = 21,6$  мг/г;  $R = 64,7$  % для  $\text{Cu}^{2+}$  відповідно).

Експериментальні дані свідчать про адсорбційну активність поверхні як вихідного, так і з модифікованою на поверхні магнетиту. Практично в усіх випадках утворення на поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  активних функціональних груп різної природи призводить до зростання адсорбційної ємності магніточутливих нанокomпозитів.

Значення адсорбційної ємності насичення моношару  $A_\infty$  (мг/г) адсорбентів щодо йонних форм  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  дозволяють розташувати нанокomпозити, який наведений в таблиці, в таку експериментальну залежність:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ , проте, для йонних форм  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  експериментальна залежність виглядає так:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГА} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-АПС} > \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК} > \text{Fe}_3\text{O}_4$ .



## ВИСНОВКИ

1. Вперше вивчено процеси адсорбційної іммобілізації *цис*-дихлордіамінплатини (II) магніточутливими наноструктурами з різною природою поверхні: нанорозмірним однодоменним  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , НК типу ядро-оболонка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ДМСК,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -АПС,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАА,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ГА. Вивчено ізотерми і кінетику адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II). Кращі адсорбційні параметри спостерігались у нанокompозитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАА ( $A = 109,5$  мг/г та  $R = 99,9$  %) і  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ / $\gamma$ -АПС ( $A = 84,0$  мг/г та  $R = 93,8$  %), що може бути пояснено здатністю аміногруп ПАА і  $\gamma$ -АПС до утворення комплексів з іонами платини. Найбільшу адсорбційну ємність зафіксовано на нанокompозитах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /ПАА, що може бути обумовлено наявністю розвиненої структури поліакріламідного покриття, характерної для використаного способу полімеризації.

2. Вивчено адсорбцію комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) на поверхнях пірогенного нанорозмірного кремнезему та нанокompозитів  $\text{SiO}_2$ /ДМСК ( $A = 80,2$  мг/г та  $R = 89,1$  %). Ізотерми та кінетичні криві характеризуються насиченням, а значення величин адсорбційної ємності та коефіцієнту розподілу вказують на вплив хімічної природи поверхні на адсорбцію *цис*-дихлордіамінплатини (II). Багатостадійний характер гідролізу цисплатину при його вивільненні з поверхні наноструктур на основі кремнезему і магнетиту у фізіологічний розчин підтверджено експериментально спектральними методами. Обґрунтовано перспективність використання пірогенного нанорозмірного кремнезему, отриманого за вітчизняною промисловою технологією (субстанція для виробництва медичного препарату «Силікс») та його модифікованої форми  $\text{SiO}_2$ /ДМСК в якості адсорбентів комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) медико – біологічного та технічного призначення.

3. Встановлено, що кінетика адсорбції комплексів *цис*-дихлордіамінплатини (II) поверхнями НК описується моделлю псевдодругого порядку. Це означає, що на поверхні НК адсорбується дві різні йонні форми

платини(II) (*цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] та [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl]<sup>+</sup>), які утворюються в процесі гідролізу цисплатину.

4. Вперше встановлено, що розрахунки кривої намагнічування магнітної рідини на основі однодоменного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в рамках теорії парамагнетизму Ланжевена задовільно узгоджуються з експериментальними результатами при допущенні, що намагніченість насичення частинок магнетиту залежить від їх розмірів. Зменшення намагніченості насичення  $\sigma_s$  зі зменшенням діаметра наночастинок  $d$  може бути обумовлено зростаючою роллю поверхневої спінової підсистеми, яка не дає внеску в загальне намагнічення частинки. На основі отриманих результатів показано, що метод магнітної гранулометрії може бути застосовано для визначення розмірних параметрів складної оболонкової структури магніточутливих наноконкомпозитів типу ядро-оболонка. Результати досліджень складають наукову основу оптимізації розмірних і магнітних характеристик носіїв лікарських препаратів та визначення параметрів для їх стандартизації і контролю у складі магнітних рідин.

5. Показано перспективність синтезованих наноструктур для використання у якості магніточутливих адсорбентів комплексів Au<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup> для біомедичного, екологічного та технічного застосування. Порівняльними дослідженнями встановлено значно вищу адсорбційну активність поверхні нанорозмірного магнетиту (і наноконкомпозитів на його основі) щодо йонних форм дорогоцінних металів Au<sup>3+</sup> і Ag<sup>+</sup>, ніж поверхні пірогенного кремнезему, що може бути пояснено концентрацією активних поверхневих груп: 24 мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проти 7 – 9,5 мкмоль/м<sup>2</sup> на поверхні пірогенного SiO<sub>2</sub>.

6. Досліджено адсорбційні властивості магніточутливих НК Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ГА, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ – АПС та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК на основі магнетиту щодо вилучення йонних форм важких металів, зокрема: Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> з водних розчинів їх нітратнокислих солей. Експериментальні дані свідчать про адсорбційну активність поверхні як вихідного магнетиту, так і його модифікованих форм,

однак використання НК в усіх досліджених випадках приводило до зростання адсорбційної ємності, порівняно з поверхнею  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## Список використаних джерел

- [1]. Shpak, A. P.; Gorbyk, P. P., Eds. *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry and Applications*; Springer: Netherlands, 2009; 425 p.
- [2]. Gorbyk, P.; Petranovska, A.; Turelyk, M. Construction of Magnetocarried Nanocomposites for Medico-Biological Applications. *Chem. Ph. Tec. Sur.* **2010**, *1* (3), pp 360 – 370.
- [3]. Gorbyk, P. P.; Chekhun, V. F. Nanocomposites of Medicobiologic Destination: Reality and Perspectives for Oncology. *Funct. Mater.* **2012**, *19* (2), pp 145 – 156.
- [4]. Gorbyk, P. P.; Lerman, L. B.; Petranovska, A. L.; Turanska S. P. Chapter 9. Magnetosensitive Nanocomposites with Functions of Medico-Biological Nanorobots: Synthesis and Properties. *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications*; Nova Science Publishers: New York, 2014; pp 161 – 198.
- [5]. Petranovska, A. L.; Abramov, N. V.; Turanska, S. P.; Gorbyk, P. P.; Kaminskiy, A. N.; Kussyak, N. V. Adsorption of *Cis*-dichlorodiammineplatinum by Nanostructures Based on Single-Domain Magnetite *J. Nanostruct. Chem.* **2015**, *5* (3), pp 275 – 285.
- [6]. Kołodyńska, D.; Gęca, M.; Pylypchuk, Ie.V.; Hubicki Z. Development of New Effective Sorbents Based on Nanomagnetite *Nanoscale Res Lett.* **2016**, *11* (1), p 152.
- [7]. Pylypchuk, Ie. V.; Kołodyńska, D.; Kozioł, M.; Gorbyk P. P. Gd-DTPA Adsorption on Chitosan/Magnetite Nanocomposites *Nanoscale Res Lett.* [Online] **2016**, *11*. <http://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/s11671-016-1363-3> (accessed Sept 21, 2016)
- [8]. Gorbyk, P. P.; Lerman, L. B.; Petranovska, A. L.; Turanska, S. P.; Pylypchuk, Ie.V. Chapter 10. Magnetosensitive Nanocomposites with Hierarchical Nanoarchitecture as Biomedical Nanorobots: Synthesis, Properties, and Application. In *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials*; Grumezescu A., Ed.; Elsevier, 2016; pp 289 – 334.

- [9]. Уварова, І. В.; Горбик, П. П.; Горобець, С. В.; Іващенко, О. А.; Ульяновченко, Н. В. *Наноматеріали Медичного Призначення*; Скороход, В. В., Ред.; Наукова думка: Київ, 2014; 415 с.
- [10]. Горбик, П. П.; Петрановська, А. Л.; Турелик, М. П.; Туранська, С. П.; Васильєва, О. А.; Чехун, В. Ф.; Лук'янова, Н. Ю.; Шпак, А. П.; Кордубан О. М. (Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Інститут Експериментальної Патології, Онкології і Радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України, Інститут Металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України). Нанокапсула з Функціями Наноробота. Патент України 99211, Лип 25, 2012.
- [11]. Патон, Б. Є.; Горбик, П. П.; Петрановська, А. Л.; Турелик, М. П.; Абрамов, М. В.; Васильєва, О. А.; Чехун, В. Ф.; Лук'янова, Н. Ю. (Інститут Електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Інститут Експериментальної Патології, Онкології і Радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України). Магнітна Протипухлинна Рідина. Патент України 78473, Бер 25, 2013.
- [12]. Горбик, П. П.; Петрановська, А. Л.; Абрамов, М. В.; Турелик, М. П.; Пилипчук Є.В.; Васильєва, О. А. (Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України). Магнітна Рідина. Патент України 78448, Березень 25, 2013.
- [13]. Горбик, П. П.; Петрановська, А. Л.; Абрамов, М. В.; Турелик М. П.; Васильєва, О. А. (Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка). Речовина «Магнетит-У». ТТР «Тимчасовий Технічний Регламент на Виробництво Речовини «Магнетит-У» 03291669.- 012 – 2012». Свідоцтво 46056, Вер 07, 2012.
- [14]. Горбик, П. П.; Абрамов, М. В.; Петрановська, А. Л.; Пилипчук Є. В.; Васильєва, О. А. (Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка). Магнітна Рідина. ТТР «Тимчасовий Технічний Регламент на Виробництво Магнітної Рідини 03291669. 017 : 2014». Свідоцтво 58159, Січ 20, 2015.
- [15]. Чехун, В. Ф.; Лук'янова, Н. Ю.; Горбик, П. П.; Тодор, І. М.; Петрановська, А. Л.; Бошицька, Н. В.; Божко, І. В. (Інститут Експериментальної Патології,

Онкології і Радіобіології ім. Р. Є. Кавецького НАН України). Протипухлинний Феромагнітний Наноккомпозит. Патент України 104786 U, Лют 25, 2016.

[16]. Горбик, П. П.; Петрановська, А. Л.; Камінський, О. М.; Кусяк, Н. В.; Туранська, С. П.; Васильєва, О. А. Абрамов, М. В. (Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України). Магнітокерований Сорбент для Очищення Біологічних Рідин від Комплексів *Цис*-дихлордіамінплатини. Патент України 87071, Січ 27, 2014.

[17]. Турелик, М. П. Хімічне Конструювання Наноструктур з Функціями Медико-Біологічних Нанороботів. Автореферат дисертації канд. хім. наук, Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, 2012.

[18]. Горбик, П. П. Наноккомпозити з Функціями Медико-Біологічних Нанороботів: Синтез, Властивості, Застосування. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології* **2013**, 11 (2), с 323 – 436.

[19]. Горбик, П.; Покутний, С. *Современные Проблемы Физики и Химии Поверхности: Магниточувствительные Наноккомпозиты с Функциями Нанороботов и Атомоподобные Наноструктуры*, Palmarium Academic Publishing, 2013.

[20]. Горбик, П. П. Магниточувствительные Наноккомпозиты с Функциями Нанороботов для Применений в Медицине и Биологии. *Поверхность: Міжвід. Зб. Наук. Пр.* [Онлайн]; 2015, 7, с 297 – 310. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov\\_2015\\_7\\_33](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Pov_2015_7_33) (дата звернення Лип. 20, 2016)

[21]. Туранская, С. П.; Каминский, А. Н.; Кусяк, Н. В.; Туров В. В.; Горбик, П. П. Синтез и Свойства Магнитоуправляемых Адсорбентов. *Поверхность: Міжвід. Зб. Наук. Пр.* **2012**, 4 (19), с 266 – 292.

[22]. Afkhami, A.; Norooz-Asl, R. Removal, Preconcentration and Determination of Mo(VI) from Water and Wastewater Samples Using Maghemite Nanoparticles. *Colloids and Surf., A* **2009**. 346 (1-3), pp 52 – 57.

[23]. Erdemoğlu, M.; Sarıkaya, M. Effects of Heavy Metals and Oxalate on the Zeta Potential of Magnetite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300 (2), pp 795 – 804.

- [24]. Боженко, О. М.; Омельчук, Ю. А.; Гомеля, М. Д. Отримання Високоселективних Сорбентів для Вилучення Міді із Вод Систем Охолодження АЕС. *Збірник Наук. Праць Севастопольського Національного Університету Ядерної Енергії та Промисловості* **2009**, с 148 – 153.
- [25]. Goon, I. Y.; Zhang, C.; Lim, M.; Gooding, J. J.; Amal, R. Controlled Fabrication of Polyethylenimine-Functionalized Magnetic Nanoparticles for the Sequestration and Quantification of Free  $\text{Cu}^{2+}$ . *Langmuir* **2010**, 26 (14), pp. 12247 – 12252.
- [26]. Усов, Д. Г.; Петрановська, А. Л.; Турелик, М. П.; Кордубан, О. М.; Горбик, П. П. Синтез та Фізико-Хімічні Властивості Нанокompозитів на Основі Магнетиту, Модифікованого Мезо-2-3-димеркаптосукциновою Кислотою. *Химия, физика и технология поверхности* **2009**, 15, с 320 – 327.
- [27]. Yantasee, W.; Warner, C. L.; Sangvanich, T.; Addleman, R. S.; Carter, T. G.; Wiacek, R. J.; Fryxell, G. E.; Timchalk, C.; Warner, M. G. Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41 (14), pp 5114 – 5119.
- [28]. Hong, S.; Chen, H.; Wang, L. Luminescent and Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Py}/\text{PAM}$  Nanocomposites for the Chromium(VI) Determination. *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, 70 (2), pp 449 – 453.
- [29]. Chang, Y. C.; Chen, D. H. Preparation and Adsorption Properties of Monodisperse Chitosan-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Magnetic Nanoparticles for Removal of  $\text{Cu}(\text{II})$  ions. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 283 (2), pp 446 – 451.
- [30]. Liang, B. Adsorption Characteristics of  $\text{Hg}^{2+}$  Ions Using  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Chitosan}$  Magnetic Nanoparticles. *Adv. Mater. Res.* **2011**, 291–294, pp 72 – 75.
- [31]. Yang, S.; Guo, Y.; Yan, N.; Wu, D.; He, H.; Qu, Z.; Yang, Ch.; Zhou, Q.; Jia J. Nanosized Cation-Deficient Fe–Ti Spinel: A Novel Magnetic Sorbent for Elemental Mercury Capture from Flue Gas. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (2), pp 209 – 217.

- [32]. Wang, J.; Zheng, S.; Shao, Y.; Liu, J.; Xu, Z.; Zhu, D. Amino-Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Core-Shell Magnetic Nanomaterial as a Novel Adsorbent for Aqueous Heavy Metals Removal. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *349* (1), pp 293 – 299.
- [33]. Park, M.; Seo, S.; Lee, I. S.; Jung, J. H. Ultraefficient Separation and Sensing of Mercury and Methylmercury Ions in Drinking Water by Using Aminonaphthalimide-Functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Core/Shell Magnetic Nanoparticles. *Chemical Commun.* **2010**, *46* (25) pp 4478 – 4480.
- [34]. Huang, S.-H.; Chen, D. -H. Rapid Removal of Heavy Metal Cations and Anions from Aqueous Solutions by an Amino-Functionalized Magnetic Nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *163* (1), pp 174 – 179.
- [35]. Macášek, F.; Navratil, J.D.; Dulanská, S. Magnetic Sorbent for Soil Remediation – a Waste for Waste Treatment. *Sep. Sci. Technol.* **2002**, *37* (16), pp 3673 – 3691.
- [36]. Tural, B. Separation and Preconcentration of Boron with a Glucamine Modified Novel Magnetic Sorbent. *CLEAN – Soil, Air, Water* **2010**, *38* (4), pp 321 – 327.
- [37]. Su, C.; Puls, R. W. Arsenate and Arsenite Sorption on Magnetite: Relations to Groundwater Arsenic Treatment Using Zerovalent Iron and Natural Attenuation. *Water, Air, & Soil Pollut.* **2008**, *193* (1 - 4), pp 65 – 78.
- [38]. Tuutijärvi, J. L.; Sillanpää, M.; Chen, G. As(V) Adsorption on Maghemite Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166* (2 – 3), pp 1415 – 1420.
- [39]. Міщенко, В. М.; Картель, М. Т.; Луценко, В.А.; Ніколайчук, А. Д.; Кусяк, Н. В.; Кордубан, О. М.; Горбик, П. П. Магніточутливі Адсорбенти на Основі Активованого Вугілля: Синтез та Властивості. *Поверхність: Міжвід. Зб. Наук. Пр.* **2010**, *2* (17), с 276 – 285.
- [40]. Chen, Ch.; Hu, J.; Shao D.; Li, J.; Wang, X. Adsorption Behavior of Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxide Magnetic Composites for Ni(II) and Sr(II). *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164* (2 – 3), pp 923 – 928.
- [41]. Uheida, A.; Iglesias, M.; Fontàs, C.; Hidalgo, M.; Salvado, V.; Zhang, Y.; Muhammed, M. Sorption of Palladium(II), Rhodium(III), and Platinum(IV) on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, pp 402 – 408.



- [42]. Bayat, M.; Beyki, M. H.; Shemirani, F. One-step and Biogenic Synthesis of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Fir Sawdust Composite: Application for Selective Preconcentration and Determination of Gold Ions. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 21, pp 912 – 919.
- [43]. Kazemi, E.; Dadfarnia, Sh.; Shabani Haji, A. M. Dispersive Solid Phase Microextraction with Magnetic Graphene Oxide as the Sorbent for Separation and Preconcentration of Ultra-trace Amounts of Gold Ions. *Talanta* **2015**, 141, pp 273 – 278.
- [44]. Yen, Ch.-H.; Lien, H.-L.; Chung, J.-Sh.; Yeha, H.-D. Adsorption of Precious Metals in Water by Dendrimer Modified Magnetic Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2017**, 322, pp 215 – 222.
- [45]. Peng, X.; Zhang, W.; Gai, L.; Jiang, H.; Wang, Y.; Zhao L. Dedoped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /PPy Nanocomposite with High Anti-interfering Ability for Effective Separation of Ag(I) From Mixed Metal-ion Solution. *Chem. Eng. J.* **2015**, 280, pp 197 – 205.
- [46]. Karimi, M. A.; Mohammadi, S. Z.; Mohadesi, A.; Hatefi-Mehrjardi, A.; Mazloun-Ardakani, M.; Sotudehnia Korani, L.; Askarpour Kabir, A. Determination of Silver(I) by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Separation/Preconcentration Using Modified Magnetite Nanoparticles. *Sci. Iran.* **2011**, 18 (3), pp 790 – 796.
- [47]. Zhang, Y.; Xu, Q.; Zhang, S.; Liu, J.; Zhou, J.; Xu, H.; Xiao, H.; Li, J. Preparation of Thiol-modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  Nanoparticles and Their Application for Gold Recovery from Dilute Solution. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, 116, pp 391 – 397.
- [48]. Roto, R.; Yusran, Y.; Kuncaka A. Magnetic Adsorbent of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @ $\text{SiO}_2$  Core-shell Nanoparticles Modified with Thiol Group for Chloroauric Ion Adsorption. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 337, pp 30 – 36.
- [49]. Ranjbar, R.; Naderi, M.; Omidvar H.; Amoabediny Ch. Gold Recovery from Copper Anode Slime by Means of Magnetite Nanoparticles (MNPs). *Hydrometallurgy* **2014**, 143, pp 54 – 59.
- [50]. Pyrzynska, K. Sorbent Materials for Separation and Preconcentration of Gold in Environmental and Geological Samples. *Anal. Chim. Acta* **2012**, 741, pp 9 – 14.

- [51]. Zhou, L.; Xu, J.; Liang X.; Liu Zh. Adsorption of Platinum(IV) and Palladium(II) from Aqueous Solution by Magnetic Cross-Linking Chitosan Nanoparticles Modified with Ethylenediamine. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 182 (1 – 3), pp 518 – 524.
- [52]. Weng, C.- H.; Lin, Y.- T.; Yeh, C.- L.; Sharma, Y. C. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Adsorptive Removal of Acid Dye (New Coccine) from Aqueous Solutions. *Water Sci. Technol.* **2010**, 62 (4), pp 844 – 851.
- [53]. Tian, H.; Li, J.; Shen, Q.; Wang, H.; Hao, Z.; Zou, L.; Hu, Q. Using Shell-Tunable Mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@HMS and Magnetic Separation to Remove DDT from Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2009**, 171 (1–3), pp 459 – 464.
- [54]. Грибанова, Е. В.; Кучек, А. Э.; Васильева, Е. С.; Волошин, А. А.; Шуткевич В. В. Влияние Модифицирования Поверхности Магнетита и Гематита на их Поверхностные Свойства. *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета* **2007**, 2, с 73 – 79.
- [55]. Yu, C.-J.; Lin, C.-Y.; Liu, C.-H.; Cheng, T.-L.; Tseng, W.-L. Synthesis of Poly(diallyldimethylammoniumchloride)-Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Colorimetric Sensing of Glucose and Selective Extraction of Thiol. *Biosens. and Bioelectron.* **2010**, 26 (2), pp 913 – 917.
- [56]. Kim, M.-J.; Jang, D.-H.; Choa Y.-H. Preparation and characterization of carboxyl functionalization of magnetite nanoparticles for oligonucleotide immobilization. *Phys. Scr.* **2010**, 2010 (139).
- [57]. Thio, B.J.; Clark, K.K.; Keller, A.A. Magnetic Pollen Grains as Sorbents for Facile Removal of Organic Pollutants in Aqueous Media. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 194, pp 53 – 61.
- [58]. Lim, S.-F.; Zheng, Y.-M.; Chen, J.P. Organic Arsenic Adsorption onto a Magnetic Sorbent. *Langmuir* **2009**, 25 (9), pp 4973 – 4978.
- [59]. Pan, B.-F.; Gao, F.; Ao, L.-M. Investigation of Interactions between Dendrimer-Coated Magnetite Nanoparticles and Bovine Serum Albumin. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 293 (1), pp 252 – 258.

- [60]. Shao, D.; Xu, K.; Song, X.; Hu, J.; Yang, W.; Wang, C. Effective Adsorption and Separation of Lysozyme with PAA-Modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @silica core/shell Microspheres. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 336 (2), pp 526 – 532.
- [61]. Huang, J.; Liu, C.; Xiao, H.; Wang, J.; Jiang, D.; Gu, E. Zinc Tetraaminophthalocyanine- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticle Composite for Laccase Immobilization. *Int. J. Nanomed.* **2007**, 2 (4), pp 775 – 784.
- [62]. Wu, Y.; Wang, Y.; Luo, G.; Dai, Y. In Situ Preparation of Magnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -chitosan Nanoparticles for Lipase Immobilization by Cross-linking and Oxidation in Aqueous Solution. *Bioresour. Technol* **2009**, 100 (14) pp 3459 – 3464.
- [63]. Qiu, J. D.; Peng, H.P.; Liang, R.P.; Xia, X.H. Facile Preparation of Magnetic Core-Shell  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Au Nanoparticle/Myoglobin Biofilm for Direct Electrochemistry *Biosens. Bioelectron.* **2010**, 25 (6), pp 1447 – 1453.
- [64]. Колотилов, С. В.; Болтовец, П. Н.; Снопок, Б. А.; Павлищук, В. В. Наноразмерный Магнитный Композит для Извлечения  $\gamma$ -иммуноглобулинов из Биологических Сред. *Теоретическая и экспериментальная химия* **2006**, 42 (4), с 204 – 209.
- [65]. Семко, Л. С.; Сторожук, Л. П.; Горбик, П. П. Магнітні Нанокompозити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  та Імуносорбенти на Їх Основі. *Хімія, фізика і технологія поверхні* **2009**, 15, с 311 – 319.
- [66]. Орлова, Т. Н.; Афанасьева, Е. Е.; Афанасьев, Е.Н.; Тюменцева, И.С.; Василенко, Н.Ф. Получение и Свойства Пригодного к Иммобилизации Ферромагнитного Кремнезема, Модифицированного Карбонизированным Лигнином и Карбодиимидом. *Вестник МГУ* **2008**, 49, с 213 – 216.
- [67]. Пушкарь, В.Г.; Трофимов, Е.Н. Иммуноферментный Анализ Антигенного Материала, Фиксированного на Магнитных Полиакриламидных сорбентах. *Актуальные вопросы иммунодиагностики особо опасных инфекций*, Тезисы докладов Всесоюзной научно – практической конференции, Ставрополь, май 26 – 27, 1986; Ставрополь, 1986. с 50 – 53.

- [68]. Pushkar, V. G.; Efremenko, V. I.; Klimov, I. M.; Gavenskiĭ, S. D.; Trofimov, E. N. Preparation and Use of Magnetic Sorbents for Studying Microorganism Antigens. [Online] *Zh. Mikrobiol. Epidemiol. Immunobiol.* **1986**, 12. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3911684>. (accessed Mar 15, 2016).
- [69]. Семко, Л. С.; Хуторний, С. В.; Сторожук, Л. П.; Дзюбенко, Л. С.; Абрамов, Н. В.; Горбик, П. П. Хімічне Конструювання та Дослідження Властивостей Магнітокерованих Адсорбентів для Екстракції Нуклеїнових Кислот. *Поверхность: міжвід. зб. наук. пр.* **2010**, 2 (17). с 330 – 339.
- [70]. Gu, L.; Park, J. H.; Duong, K. H.; Ruoslahti, E.; Sailor, M. J. Magnetic Luminescent Porous Silicon Microparticles for Localized Delivery of Molecular Drug Payloads. *Small*. **2010**, 6 (22), pp 2546 – 2552.
- [71]. Ma, Y.; Manolache, S.; Denes, F.; Vail, D.; Thamm, D.; Kurzman, I. Plasma Synthesis of Carbon-Iron Magnetic Nanoparticles and Immobilization of Doxorubicin for Targeted Drug Delivery. *J. Mater. Eng. Perform.* **2006**, 15 (3), pp 376 – 382.
- [72]. Zhu, A.; Yuan, L.; Jin, W.; Dai, Sh.; Wang, Q.; Xue, Zh.; Qin, A. Polysaccharide Surface Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Camptothecin Loading and Release. *Acta Biomater.* **2009**, 5 (5), pp 1489 – 1498.
- [73]. Турелик, М.П.; Горобець, С.В.; Горбик, П.П.; Шпак, А.П. *Основи Біофункціоналізації Наноматеріалів і Нанокомпозитів*. Спеціальний лабораторний практикум; Київ, 2010; 87 с.
- [74]. Горбик, П. П.; Горобець, С. В.; Турелик, М. П.; Чехун, В. Ф.; Шпак, А. П. *Біофункціоналізація Наноматеріалів і Нанокомпозитів*. Навчальний посібник; Наукова думка: Київ, 2011; 294 с.
- [75]. Горбик, П. П.; Горобець, С. В.; Турелик, М. П.; Чехун, В. Ф.; Шпак, А. П. *Биофункционализация Наноматериалов и Нанокомпозитов*. Наукова думка: Киев, 2011; 283 с.
- [76]. Горбик, П.П.; Туров В.В. *Наноматериалы и Нанокомпозиты в Медицине, Биологии, Экологии*; Шпак, А.П.; Чехун, В.Ф., Ред.; Наукова Думка: Київ, 2011; 444 с.

- [77]. *Физико-Химия Наноматериалов и Супрамолекулярных Структур*; Шпак, А. П.; Горбик, П. П., Ред.; Наукова Думка: Київ, 2007; 428 с.
- [78]. Крисс, Е. Е.; Волченкова, И. И.; Григорьева, А. С. *Координационные Соединения Металлов в Медицине*; Наукова думка: Київ, 1986; 216 с.
- [79]. Кирик, С. Д.; Старков, А. К.; Мулагалеев, Р. Ф. Новые Подходы к Синтезу Комплексов Платины с Биологической Активностью. В *Химия в Интерессах Устойчивого Развития* **2010** 18, с 261 – 267.
- [80]. Шпак, А. П.; Горбик, П. П.; Чехун, В. Ф.; Гречко, Л. Г.; Дубровин, И. В.; Петрановская, А. Л.; Вергун, Л. Ю.; Кордубан, О. М.; Лерман, Л. Б. Нанокompозиты Медико-Биологического Назначения на Основе Ультрадисперсного Магнетита. В *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*; Горбик, П. П.; Шпак, А. П., Ред.; Наукова думка: Киев, 2007; Т. 2, с 10 – 45.
- [81]. Vyas, N.; Turner, A.; Sewell, G. Platinum-Based Anticancer Drugs in Waste Waters of a Major UK Hospital and Predicted Concentrations in Recipient Surface Waters. *Sci. Total Environ.* **2014**, 493 (15), pp 324 – 329.
- [82]. Turner, A.; Mascorda, L. Particle–Water Interactions of Platinum-Based Anticancer Drugs in River Water and Estuarine Water. *Chemosphere* **2015**, 119, pp 415 – 422.
- [83]. Сторожук, Л. П. Синтез та Властивості Поліфункціональних Магніточутливих Нанокompозитів. Автореферат канд. наук, Інститут Хімії Поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, 2007; 21 с.
- [84]. Камінський, О. М.; Кусяк, Н. В.; Петрановська, А. Л.; Абрамов, М. В.; Туранська, С. П.; Горбик, П. П.; Чехун В. Ф. Адсорбція Комплексів Цис-дихлордіамінплатини Наноструктурами на Основі Магнетиту. *Металлофизика и Новейшие Технологии.* **2013**, 35 (3), с 389 – 406.
- [85]. Камінський, О. М.; Кусяк, Н. В.; Петрановська, А. Л.; Туранська, С. П.; Горбик, П. П. Вплив Природи Поверхні Наноструктур на Основі Однодоменного

Магнетиту на Адсорбцію Комплексів Цис-дихлордіамінплатини (II). *Хімія, Фізика та Технологія Поверхні*, **2013**, 4 (3), с 283 – 292.

[86]. Туранська, С. П.; Камінський, О. М.; Кусяк, А. П.; Горбик, П. П. Новітні Магніточутливі Поліфункціональні Наноккомпозити: Медико-екологічні Аспекти Застосування. В *Инновационные Пути Решения Актуальных Проблем Базовых Отраслей, Экологии, Энерго- и Ресурсосбережения*, Сборник Трудов XXI Международной Научно-практической Конференции КАЗАНТИП-ЭКО-2013, ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», Щёлкино, АР Крым, июнь 3–7, 2013;,. НТМТ: Харьков, 2013, 2, с 287 – 292.

[87]. Камінський, О. М.; Кусяк, Н. В.; Петрановська, А. Л.; Туранська, С. П.; Горбик П. П. Адсорбція Комплексів Цис-дихлордіамінплатини Нанорозмірним Пірогенним Кремнеземом. *Поверхность: міжвід. зб. наук. пр.* **2013**, 5 (20), с 270 – 278.

[88]. Кусяк, А. П.; Петрановська, А. Л.; Туранська, С. П.; Горбик, П. П. Адсорбція Комплексів Цис-дихлордіамінплатини Наноккомпозитами Магнетит–Оксид Кремнію (Титану, Алюмінію). *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **2014**, 12 (3), с 451 – 467.

[89]. Zhu, X.; Gu, J.; Li, Y.; Zhao, W.; Shi, J. Magnetic Core-Mesoporous Shell Nanocarriers with Drug Anchorages Suspended in Mesopore Interior for Cisplatin Delivery. *Microporous and Mesoporous Mater.* **2014**, 196 (15), pp 115 – 121.

[90]. Palyvoda, O. M.; Chernishov, V. I.; Chekhun, V. F.; Todor, I. N.; Kuzmenko, O. I. Colloidally Stable Surface-Modified Iron Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization and Anti-Tumor Activity. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, 380 (15), pp 125 – 131.

[91]. Tseng, Ch.-L.; Su, W.-Y.; Yen, K.-Ch.; Yang, K.-Ch.; Lin, F.-H. The Use of Biotinylated-EGF-Modified Gelatin Nanoparticle Carrier to Enhance Cisplatin Accumulation in Cancerous Lungs Via Inhalation. *Biomaterials* **2009**, 30 (20) pp 3476 – 3485.

- [92]. Yallapu, M. M.; Othman, Sh. F.; Curtis, E. T.; Gupta, B. K.; Jaggi, M.; Chauhan, S. C. Multi-functional magnetic nanoparticles for magnetic resonance imaging and cancer therapy. *Biomaterials* **2011**, 32 (7) pp 1890 – 1905.
- [93]. Maldonado, C. R.; Salassa, L.; Gomez-Blanco, N.; Mareque-Rivas, J. C. Nano-Functionalization of Metal Complexes for Molecular Imaging and Anticancer Therapy. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257 (19 – 20), pp 2668 – 2688.
- [94]. Murakami, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Tsuchida K. Characterization of Inorganic Nanomaterials as Therapeutic Vehicles. *Recent Adv. Med. Chem.* **2014**, pp 73 – 98.
- [95]. Jhaveri, A.; Deshpande, P.; Torchilin, V. Stimuli-Sensitive Nanopreparations for Combination Cancer Therapy. *J. Controlled Release* **2014**, 190 (28), pp 352 – 370.
- [96]. Lee, J. H.; Yeo, Y. Controlled Drug Release from Pharmaceutical Nanocarriers. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, 125 (24), pp 75 – 84.
- [97]. Ma, P.; Xiao, H.; Li, Ch.; Dai, Y.; Cheng, Z.; Hou, Z.; Lin, J. Inorganic nanocarriers for platinum drug delivery. *Mater. Today* – **2015**, 18 (10), pp 554 – 564.
- [98]. Wani, W. A.; Prashar, S.; Shreaz, Sh.; Gómez-Ruiz S. Nanostructured Materials Functionalized with Metal Complexes: In Search of Aalternatives for Administering Anticancer Metallodrugs *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 312 (1), pp 67 – 98.
- [99]. Семко, Л. С.; Горбик, П. П.; Чуйко, О. О.; Сторожук, Л. П.; Дубровін, І. В.; Оранська, О. І.; Рево, С. Л. Модифікування Магнетиту Діоксидом Титану та Властивості Одержаних Наноккомпозитів. *Доповіді НАН України* 2007, 2, с 150 – 157.
- [100]. Zhao, X.; Shi, Y.; Wang, T.; Cai, Y.; Jiang, G. Preparation of Silica-Magnetite Nanoparticle Mixed Hemimicelle Sorbents for Extraction of Several Typical Phenolic Compounds from Environmental Water Samples. *J. Chromatogr. A.* **2008**, 1188 (2), pp 140 – 147.
- [101]. Yu, P.; Wang, Q.; Zhang, X.; Zhang, X.; Shen, S.; Wang, Y. Development of Superparamagnetic High-Magnetization C18-functionalized Magnetic Silica Nanoparticles as Sorbents for Enrichment and Determination of Methylprednisolone in

Rat Plasma by High Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chim. Acta.* **2010**, 678 (1), pp 50 – 55.

[102]. Sun, Y.; Duan, L.; Guo, Z.; Duan, Mu Y.; Ma, M.; Xu, L.; Zhang, Y.; Gu, N. An Improved Way to Prepare Superparamagnetic Magnetite-Silica Core-Shell Nanoparticles for Possible Biological Application. *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 285, (1 – 2), pp 65 – 70.

[103]. Wang, Z.; Guo, Y.; Li, S.; Sun, Y.; He, N. Synthesis and Characterization of SiO<sub>2</sub>/(PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Magnetic Nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8 (4), pp 1797 – 1802.

[104]. He, L.; Li, Z.; Fu, J.; Deng, Y.; He, N.; Wang, Z.; Wang, H.; Shi, Z.; Wang, Z. Preparation of SiO<sub>2</sub>/(PMMA/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) from Monolayer Linolenic Acid Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Via Miniemulsion Polymerization. *J. Biomed. Nanotechnol.* – **2009**, 5 (5), pp 596 – 601.

[105]. Zhang, L.; Qiao, S. Z.; Jin, Y. G.; Chen, Z. G.; Gu, H. C.; Lu, G. Q. Magnetic hollow spheres of periodic mesoporous organosilica and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals: Fabrication and Structure Control. *Adv. Mater.* – **2007**, 20 (4), pp 805 – 809.

[106]. Семко, Л. С.; Горбик, П. П.; Сторожук, Л. П.; Дубровін, І. В.; Чуйко, О. О.; Оранська, О. І.; Скрипка, О. І. Синтез та Властивості Нанокмпозитів на Основі Магнетиту, Модифікованого Оксидом Кремнію. *Доповіді НАН України* **2007**, 3, с 153 – 160.

[107]. Бондарь, Л. А.; Абрамов, Н. В.; Мищенко, В. Н.; Горбик, П. П. Синтез и Свойства Композитов Магнетит – Полиаминопропилсилоксан. *Коллоидный журнал* **2010**, 72 (1), с 3 – 7.

[108]. Hu J., Shao D., Chen C., Sheng G., Li J., Wang X., Plasma-Induced Grafting of Cyclodextrin onto Multiwall Carbon Nanotube/Iron Oxides for Adsorbent Application. *J. Phys. Chem.* **2010**, 114 (20), pp 6779 – 6785.

[109]. Qu, S.; Huang, F.; Yu, S.; Chen, G.; Kong, J. Magnetic Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Multi-Walled Carbon Nanotubes Filled with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 160 (2 – 3), pp 643 – 647.



- [110].Chen, B.; Wang, S.; Zhang, Q.; Huang, Y. Highly Stable Magnetic Multiwalled Carbon Nanotube Composites for Solid-Phase Extraction of Linear Alkylbenzene Sulfonates in Environmental Water Samples Prior to High-Performance Liquid Chromatography Analysis. *Analyst* **2012**, *137* (5), pp 1232 – 1240.
- [111].Xie, Y.; Qian, D.; Wu, D.; Ma, X. Magnetic Halloysite Nanotubes/Iron Oxide Composites for the Adsorption of Dyes. *Chem. Engin. J.* **2011**, *168* (2), pp 959 – 963.
- [112].Safarik, I.; Safarikova M. Magnetically Modified Microbial Cells: A New Type of Magnetic Adsorbents. *China Particuol.* **2007**, *5* (1–2), pp 19 – 25.
- [113].Safarik, I.; Regoc Teixeira, L. F.; Borovska, M.; Mosiniewicz-Szablewska, E.; Weyda, F.; Safarikova, M. New Magnetically Responsive Yeast-Based Biosorbent for the Efficient Removal of Water-Soluble Dyes. *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, *40* (6), pp 1551 – 1556.
- [114].Dauer, R. R.; Dunlop, E. H. High-Gradient Magnetic Separation of Yeast. *Biotechnol. Bioeng.* **1991**, *37* (11), pp 1021 – 1028.
- [115].Tian, H.; Li, J.; Shen, Q.; Wang, H.; Hao, Z.; Zou, L.; Hu Q. Preparation and characterization of baker's yeast modified by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Application of biosorption of methyl violet in aqueous solution. *Chem. Engineer. J.* **2010**, *165* (2) pp 474 – 481.
- [116].Zhang, Y.; Liu, W.; Xu, M.; Zheng, F.; Zhao, M. Study of the Mechanisms of Cu<sup>2+</sup> Biosorption by Ethanol/Caustic-Pretreated Baker's Yeast Biomass. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *178* (1–3), pp 1085 – 1093.
- [117].Xu, M.; Zhang, Y.; Zhang, Zh.; Shen, Y.; Zhao, M.; Pan, G. Study on the Adsorption of Ca<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Yeast Treated with EDTA Dianhydride. *Chem. Engin. J.* **2011**, *168* (2) pp 737 – 745.
- [118].Uzun, L.; Saglam, N.; Safarikova, M.; Safarik, I.; Denizli, A. Copper Biosorption on Magnetically Modified Yeast Cells Under Magnetic Field. *Sep. Sci. Technol.* **2011**, *46* (6) pp 1045 – 1051.
- [119].Ji, Y.-Q.; Hu, Y.-T.; Tian, Q.; Shao, X.-Zh.; Li, J.; Safarikova, M.; Safarik, I. Biosorption of Strontium Ions by Magnetically Modified Yeast Cells. *Sep. Sci. Technol.* **2010**, *45* (10) pp 1499 – 1504.

- [120]. Aryal, M.; Ziagova, M.; Liakopoulou-Kyriakides, M. Study on Arsenic Biosorption Using Fe(III)-Treated Biomass of *Staphylococcus Xylosus*. *Chem. Engin. J.* **2010**, *162* (1), pp 178 – 185.
- [121]. Ngomsik, A.-F.; Bee, A.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Cote, G. Nickel Adsorption by Magnetic Alginate Microcapsules Containing an Extractant. *Water Res.* **2006**, *40* (9), pp 1848 – 1856.
- [122]. Ansari, F.; Grigoriev, P.; Libor, Z.; Tothill, I. E.; Ramsden, J. J. DBT Degradation Enhancement by Decorating *Rhodococcus Erythropolis* IGST8 with Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Biotechnol. Bioeng.* **2009**, *102* (5), pp 1505 – 1512.
- [123]. Комиссарова, Л. Х.; Филиппов, В. И.; Гончаров, Л. А. Детоксикация Организма с Использованием Магнитоуправляемых Сорбентов [Онлайн]; <http://magneticliquid.narod.ru/medicine/015.htm>. (дата звернення Лист 14, 2016)
- [124]. Борисенко, Н. В.; Богатырев, В. М.; Дубровин, И. В. Синтез и Свойства Магниточувствительных Нанокмползтов на Основе Оксидов Железа и Кремния В *Физико–Химия Наноматериалов и Супрамоллекулярных Структур*; Шпак, А. П.; Горбика, П. П. Ред.; Наукова думка: Київ, 2007; Т. 1, с 394 – 406.
- [125]. Лурье, Ю. Ю. *Справочник по Аналитической Химии*. 4-е изд.; Химия: Москва, 1971; 454 с.
- [126]. Абрамов, Н. В.; Горбик, П.П. Свойства Ансамблей Наночастиц Магнетита и Магнитных Жидкостей для Применений в Онкотерапии. *Поверхность: Міжвід. Зб. Наук. Пр.* **2012**, *4* (19), с 246 – 265.
- [127]. Neel, L. Influence of Thermal Fluctuations on the Magnetization of Ferromagnetic Small Particles. *C. R. Acad. Science* **1949**, *228* (6), pp 664 – 668.
- [128]. Розенцвейг, Р. *Феррогидродинамика*; Мир: Москва, 1989; 357 с.
- [129]. Шлиомис, М. И. Магнитные Жидкости. *УФН* **1974**, *112* (3) с 427 – 458.
- [130]. Фетрман, В.Е. *Магнитные Жидкости*; Высшая школа: Минск, 1988; 184 с.
- [131]. Петрановская, А. Л.; Федоренко, О. М.; Сторожук, Л. П. Модифицирование Наночастиц Магнетита γ-Аминопропилтриэтоксисиланом Жидкофазным Методом. *Доклады НАН України* **2006**, *1*, с 157 – 162.

- [132]. Накамото, К. *ИК Спектры и Спектры КР Неорганических и Координационных Соединений*; Мир: Москва, 1991; 536 с.
- [133]. *Медицинская Химия и Клиническое Применение Диоксида Кремния*; Чуйко, А. А., Ред.; Наукова думка: Київ, 2003; 416 с.
- [134]. Інструкція для медичного застосування препарату СИЛІКС (SILICS). Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України 29.07.02 № 289. / Реєстраційне посвідчення № р.07.02/05110.
- [135]. *Химия Поверхности Кремнезема*; Чуйко А. А., Ред.; Киев, 2001. – Т. 1, ч.1; 736 с.
- [136]. Aposhian, H.; Aposhian M. Meso-2,3-Dimercaptosuccinic Acid: Chemical, Pharmacological and Toxicological Properties of an Orally Effective Metal Chelating Agent. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol* **1990**, 30, pp 279 – 306.
- [137]. Тимофеев, К. Л.; Усольцев, А. В.; Краюхин, С. А.; Мальцев, Г. И. Кинетика Сорбции Ионов Индия, Железа и Цинка Слабокислотными Катионитами. *Сорбционные и хроматографические процессы* **2015**, 15 (5), с 720 – 729.
- [138]. Солдаткіна, Л. М.; Новотна, В.О. Математичний Опис Процесу Адсорбційного Вилучення Антоціанів з Екстрактів Червонокачанної Капусти. *Магістеріум. Хімічні науки* **2016**, 63, с 76 – 81.
- [139]. Reishus, J. W.; Martin, D. S. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, p 2457.
- [140]. Bancroft, J. D.; Stevens, A. (Eds) *Theory and Practice of Histological Techniques*, Churchill Livingstone: Edinburgh, 1990; 740 p.
- [141]. Berners-Price, S. J.; Appleton, T. G. The Chemistry of Cisplatin in Aqueous Solution In *Platinum-Based Drugs in Cancer Therapy*; Kelland, L. R.; Farrell, N. Editors.; Humana-Press: Totowa, NJ, 2000.
- [142]. Тулуб, А. А. Кинетические Механизмы Связывания Цис-дихлородиамминоплатины (II) и Ее Моно-аква-формы с Олигонуклеотидами. *Молекуляр. биол.* **1998**, 32 (5), с 854 – 859.
- [143]. Фролов, Ю. Г. *Курс Коллоидной Химии. Поверхностные Явления и Дисперсные Системы*, Учебник для вузов 2-е изд., Химия: Москва, 1989; 464 с.

- [144]. Pokutnyi, S. I.; Gorbyk, P. P. Quasiatomic Nanoheterostructures: New Model Superatom in the Alkali - metal Atoms. *J. Nanostruct. Chem* **2014**, 3 (6 – 1), pp 38 – 41.
- [145]. Adorno, D. P.; Pokutnyi, S., Eds. *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications*; Nova Science Publishers: New York, 2014; 307 p.
- [146]. Скворцов, А. Н. Эффективный Метод Анализа Спектров Оптического Диапазона в Исследованиях Кинетики Реакций. *Цитология* **2009**, 51 (3), с 229 – 238.
- [147]. Bruijninx, P. C.; Sadler, P. J. New Trends for Metal Complexes with Anticancer Activity. *Curr. Opin. Chem. Biol* **2008**, 12, pp 197 – 206.
- [148]. Jamieson, E. R.; Lippard, S. J. Structure, Recognition and Processing of Cisplatin – DNA Adducts. *Chem. Rev* **1999**, 99, pp 2467 – 2498.
- [149]. Berners-Price, S. J., Appleton, T. G.; Gahan, L. R. Reactions of Cisplatin Hydrolytes with Methionine, Cysteine, and Plasma Ultrafiltrate Studied by a Combination of HPLC and NMR Techniques. *J. Inorg. Biochem.* **1999**, 77, pp 13 – 21.
- [150]. Baes, Ch. F.; Mesmer, R. E. *The hydrolysis of cations*, Wiley: NJ, 1976; 512 p.
- [151]. Кусяк, Н. В.; Камінський, О. М.; Петрановська, А. Л.; Горбик П. П. Адсорбція Катіонів Важких Металів на Поверхні Нанорозмірного Магнетиту. *Поверхность: міжвід. зб. наук. пр.* **2011**, 3 (18), с 151 – 155.
- [152]. Будняк, Т. М. Сорбція Йонів Перехідних Металів Композитами Хітозан – Мінеральний Носій. Дисертація канд. хім. наук, Інститут Хімії Поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, Київ, 2016. – 189 с.