

## ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ Hg<sup>2+</sup> З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВІ МАГНЕТИТУ

Н. В. Кусяк<sup>1</sup>, І. В. Мельник<sup>2</sup>, А.П. Кусяк<sup>1</sup>, А.П. Петрановська<sup>1</sup>,  
Л.С. Дзюбенко<sup>1</sup>, А.В.Шляніна<sup>3</sup>, П.П. Горбик<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні НАН України імені О.О.Чуйка, вул. Генерала Наумова,  
17, 03164, Київ, Україна,

<sup>2</sup>Інститут геотехніки Словацької академії наук, вул. Ватсонова,  
45, 04001 Кошице, Словаччина,

<sup>3</sup>Житомирський базовий фармацевтичний фаховий коледж, вул. Чуднівська,  
99, 10005 Житомир, Україна,

\*E-mail: [nkusyak@ukr.net](mailto:nkusyak@ukr.net)

Мета роботи – дослідження адсорбційних властивостей нанорозмірного магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) та нанокompatитів, на його основі, здатних до сорбції іонів Hg<sup>2+</sup> з водних розчинів. Напрямок досліджень включає синтез нанорозмірного однодомного магнетиту як магніточутливого носія, модифікування його поверхні біосумісним покриттям.

Для досліджень синтезовано наступні зразки: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК (мезо-2,3-димеркаптосуцинова кислота), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК. Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту використовували покриття, відомі своєю біосумісністю із середовищем живого організму, зокрема, тетраетоксисилан та ДМСК.

Адсорбцію іонів Hg<sup>2+</sup> на поверхні магнетиту та нанокompatитів (НК) проводили у водному середовищі в діапазоні концентрацій C<sub>0</sub> = 1,0 – 40,0 мг/л (g = 0,03 г, V = 5 мл, рН = 2,7) протягом 1 год при кімнатній температурі. Концентрацію іонів Hg<sup>2+</sup> до та після адсорбції визначали фотометрично у формі однозаміщеного дитизонату при довжині хвилі 490 нм.

Визначено значення рН<sub>пт</sub> поверхні синтезованих нанокompatитів та встановлено залежність сорбційної активності від рівня рН та величини ізоіонної точки рН<sub>пт</sub> поверхні в діапазоні рН = 2 – 9.

Для дослідження кінетики сорбції використовували розчин з концентрацією Hg<sup>2+</sup> = 36 мг/л і рН = 2,7, час контакту 15 – 180 хв.

Кінетику та ізотерму сорбції проаналізовано за допомогою кінетичних рівнянь та моделей, що враховують внесок хімічної реакції в сорбційний процес. Встановлено, що кінетиці сорбції іонів Hg<sup>2+</sup> відповідає кінетична модель псевдо-другого порядку. Ізотерми сорбції відповідають моделі Фрейндліха.

Отримані дані можуть бути корисними при створенні магнітокерованих сорбційних матеріалів для вилучення іонів Hg<sup>2+</sup> з водних розчинів та біологічних рідин.

**Ключові слова:** магнетит, нанокompatити, модифікування, сорбція, кінетика.

### Вступ

Результати досліджень останніх років у галузях хімії поверхні та нанохімії, які передбачають дизайн на атомному і молекулярному рівнях та становлять основу нових знань про хімічну будову і реакційну здатність поверхні твердих тіл, знаходять втілення при створенні новітніх нанокompatитів широкого функціонального призначення [1].

Особливе місце серед таких композитів належить магнітокерованим наночастинкам, оскільки їх використання дозволяє застосовувати принципи магнітної сепарації, що спрощує технологію розділення та видалення речовин.

Хімічним конструюванням багаторівневих наноструктур на основі однодомного магнетиту можна отримати частинки, які можуть стати основою для створення сорбційних матеріалів для детоксикації водного та біологічного середовищ, зокрема організму людини, від токсичних речовин, таких як іони важких металів [2 – 4]. Зокрема, одними із найнебезпечніших іонів-токсикантів, що повільно виводяться з організму, є іони  $\text{Hg}^{2+}$ , оскільки вони здатні зв'язуватися з тільними групами амінокислот ферментів та білків з утворенням стійких сульфідів, результатом чого є денатурація білкових молекул та ураження клітини і органів – нирок, мозку та центральної нервової системи. Тому, дослідження сорбційних властивостей, функціоналізованих, з метою підвищення сорбційних показників щодо іонних форм  $\text{Hg}^{2+}$ , тільними групами, магніточутливих композитів медико-біологічного та еколого-технічного призначення залишається актуальним. Наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , поверхню яких модифікували тільними групами, наприклад, з використанням 3-меркаптопропілтриметоксисилану (MPTS), успішно застосовували для вилучення катіонів важких металів, зокрема  $\text{Hg}^{2+}$ , як зі штучних водних розчинів, так і стічних вод [5]. Так, згідно більшості повідомлень, сорбційна ємність синтезованих композитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$  щодо  $\text{Hg}^{2+}$ , розрахована за моделлю Ленгмюра, становила 14,0 – 185,19 мг/г при pH 3 – 6,5, кінетика адсорбції, переважно, відповідає псевдодругому порядку (кінетична константа  $k_2 = 2,4 \times 10^{-3}$  г/(мг·хв)) [6], а насичення досягається вже за перші 15 хв [7 – 11]. Ступінь вилучення катіонів залежить від pH розчину та температури і зменшується при підвищенні температури, зокрема до 35°C [10]. Композити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-SH}$  стабільні в кислих та лужних розчинах та здатні до регенерації, зокрема, при дії ультразвуку [8]. В якості структуроутворюючих агентів при одержанні тіо-функціоналізованих мезопористих магніточутливих мікросфер використовували катіонні поверхнево-активні речовини (цетилтриметиламоній бромід та хлорид) [9, 11]. Так, сфери з діаметром 350 – 400 нм та площею поверхні 913,14 м<sup>2</sup>/г мали високу адсорбційну активність щодо  $\text{Hg}^{2+}$  (185,19 мг/г) [9].

Джерелом функціональних –SH груп на поверхні композитів виступає також і біосумісна із середовищем живого організму димеркаптосукцинова кислота (ДМСА), яка широко використовується як фармацевтичний препарат в хелатотерапії для детоксикації біосередовищ від катіонів важких металів, зокрема іонів  $\text{Hg}^{2+}$  та комплексів метил ртуті [12]. На сьогодні розроблені модифіковані тіолом нанопористі кремнеземні матеріали в якості пероральної терапії для профілактики та лікування отруєннями важкими металами [13], які досліджувались на ефективність та безпечність в тваринних модельних системах *in vitro* та *in vivo* [14]. Низка робіт присвячена дослідженню вилучення токсинів, патогенів та катіонів важких металів з крові за допомогою магнітокерованих наночастинок [15 – 17]. Так, модифікування поверхні магніточутливих сполук  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , де М –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  або  $\text{Mg}^{2+}$  активними групами – $\text{NH}_2$ , –SH, –COOH та –OH дозволяє одержати селективні адсорбенти для вилучення катіонів важких металів з крові [15], а композити  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  можуть бути використані в якості гемоперфузійних адсорбентів для очищення крові тварин від іонів  $\text{Pb}^{2+}$  [18]. Гідрофільні наночастинки  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$  проявляли високу стабільність та добре поглинались клітинами карциноми та гепатоми людини після їх диспергації в середовищі телячої сировотки [19]. Таким чином, дані свідчать про перспективність використання композитів  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  модифікованих SH-групами для детоксикації як водних, так і біологічних середовищ від катіонів важких металів, зокрема  $\text{Hg}^{2+}$ , що в свою чергу, потребує ґрунтовних досліджень.

Метою даної роботи стало дослідження адсорбційних властивостей нанорозмірного магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) та нанокомпозитів, одержаних адсорбційним модифікуванням його

поверхні тетраетоксисиланом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ) та димеркаптосукциновою кислотою ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ ) щодо іонів  $\text{Hg}^{2+}$  в умовах водних розчинів.

### **Експериментальна частина**

#### ***Синтез нанорозмірного магнетиту.***

Високодисперсний магнетит синтезували за реакцією Елмора. Для досліджень використовували фракцію однодоменних частинок магнетиту розміром 6 – 23 нм, з питомою поверхнею 105 м<sup>2</sup>/г.

#### ***Синтез наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ .***

Для модифікування поверхні магнетиту обрано тетраетоксисилан. Структура кінцевих продуктів полімеризації при його перетвореннях в значній мірі залежить від умов проведення синтезу: температури, рН середовища, перемішування, наявності каталізаторів тощо.

Синтез здійснювали методом адсорбційного модифікування поверхні наночастинок тетраетоксисиланом (ТЕОС) [20, 21]. Приєднання модифікатора відбувається в результаті утворення водневих зв'язків між силанольною групою модифікатора і гідроксильною групою поверхні магнетиту з подальшою молекулярною конденсацією з утворенням силоксанового покриття Si–O–Si за механізмом полімолекулярної конденсації [20]. Вміст шару  $\text{SiO}_2$  складав 0,2 г на 1 г магнетиту.

***Модифікування магнетиту та наноконкомпозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  мезо-2,3-димеркаптосукциновою кислотою.*** До суспензії нанодисперсного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в толуолі додавали розчин мезо-2,3-димеркаптосукцинової кислоти (ДМСК) (співвідношення 1:1) в диметилсульфоксиді (ДМСО). Реакцію проводили при кімнатній температурі протягом 24 годин, осад  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$  промивали етанолом, деіонізованою  $\text{H}_2\text{O}$ . Модифікування поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  проводили аналогічно.

#### ***Дослідження адсорбції $\text{Hg}^{2+}$ на поверхні магнетиту та наноконкомпозитів $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .***

Вивчено залежність сорбційної активності композитів від рН, кінетику та процеси сорбції. Експериментальні дані використані для розрахунку ємності сорбенту  $A$  (мг/г) та ступеня вилучення  $R$  (%) за формулами:

$$A = (C_0 - C_p) \cdot V/g \quad (1),$$

$$R = ((C_0 - C_p) / C_0) \cdot 100 \quad (2),$$

де  $C_0$  – концентрація вихідного розчину (мг/л);  $C_p$  – рівноважна концентрація розчину після адсорбції (мг/л),  $V$  – об'єм розчину (мл);  $g$  – наважка адсорбенту (г).

Водні розчини  $\text{Hg}^{2+}$  відповідних концентрацій готували з солі  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . Наважки композитів ( $g = 0,03\text{г}$ ), заливали розчинами ( $V = 5\text{мл}$ ) відповідних концентрацій та рН. Дослідження залежності сорбційних властивостей сорбентів в водному середовищі від рН здійснювали при  $C(\text{Hg}^{2+}) = 42$  мг/л в діапазоні рН: 2,7 – 7,7. Для створення необхідного рН розчину використовували ацетатно-аміачну суміш.

З метою визначення значення рН ізоіонної точки (рН<sub>ІІТ</sub> – значення рН при якому спостерігається рівність адсорбції іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{OH}^-$ ) проводили рН-метричне вимірювання кислотності суспензії (рН<sub>к</sub>) зразка, після двох годин контакту з розчином електроліту різної початкової кислотності (в діапазоні рН<sub>0</sub> = 2 – 9). За різницею значень кислотності розчинів до (рН<sub>0</sub>) та після (рН<sub>к</sub>) знаходили зміну ( $\pm\Delta\text{pH}$ ) в результаті гідролітичної адсорбції:  $\pm\Delta\text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_к$ . За точкою перетину прямої  $\Delta\text{pH} = a \cdot \text{pH}_0 \pm b$  з віссю рН<sub>0</sub> визначено значення рН<sub>ІІТ</sub>.

Для дослідження кінетики сорбції використовували розчин з  $C(\text{Hg}^{2+}) = 36 \text{ мг/л}$  і  $\text{pH} = 2,7$ , час контакту 15 – 180 хв. З метою встановлення сорбційної ємності і побудови ізотерм готували розчини з  $C(\text{Hg}^{2+}) = 1 - 40 \text{ мг/л}$ , час контакту – 60 хв,  $\text{pH} = 2,7$ .

#### **Фізичні методи дослідження нанокмпозитів**

Визначення концентрації іонів  $\text{Hg}^{2+}$  здійснювали фотометрично при довжині хвилі 490 нм, попередньо провівши екстракцію однозаміщеного дитизонату в  $\text{CCl}_4$ .

Модифікування поверхні синтезованих зразків підтверджено методом термогравіметрії (дериватограф Q-1500D) та інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-накопиченням (спектрометр "Perkin Elmer", модель 1720X, діапазон 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).

### **РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ**

Для модифікування поверхні наночастинок магнетиту використано тетраетоксисилан, *мезо*-2,3-димеркаптосукцинова кислота.

Тетраетоксисилан (ТЕОС) широко використовується для модифікування поверхні органічних і неорганічних матеріалів, наприклад при іммобілізації білків і в афінній хроматографії. Модифікування магнетиту ТЕОС може дозволити не лише функціоналізувати поверхню, а і створити нанокмпозити з високою адсорбційною здатністю.

За результатами модифікування питома поверхня нанокмпозиту збільшується від 105  $\text{м}^2/\text{г}$  (для немодифікованого магнетиту) до 130  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Для створення оболонок навколо магнітних наночастинок перспективними є сполуки, що містять у своєму складі тіольні групи, оскільки останні здатні до оборотного утворення дисульфідних містків, що може значно підвищувати міцність покриттів. Прикладом сполуки, що може виступати в ролі ліганду та містить тіольні групи, є ДМСК.

Відомо використання ДМСК в якості антидоту для зв'язування та виведення з організму іонів важких металів завдяки здатності приєднуватись до них шляхом утворення іонних зв'язків двома карбоксильними групами. Наявність тіольних груп, в свою чергу, полегшує виведення з організму ДМСК та сполук на її основі завдяки здатності утворювати дисульфідний місток з залишками цистеїну, що містяться в молекулах білків крові [22]. Молекула ДМСК містить дві тіольні групи в одній молекулі, що є перевагою при формуванні покриттів для магнітних наночастинок, оскільки дозволяє додатково зміцнити первинний адсорбційний шар, перетворюючи його в полімер шляхом формування дисульфідних містків між адсорбованими молекулами [22, 23, 24].

Для дослідження адсорбційних характеристик поверхні нанокмпозитів синтезовано наступні зразки:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ДМСК}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{ДМСК}$ .

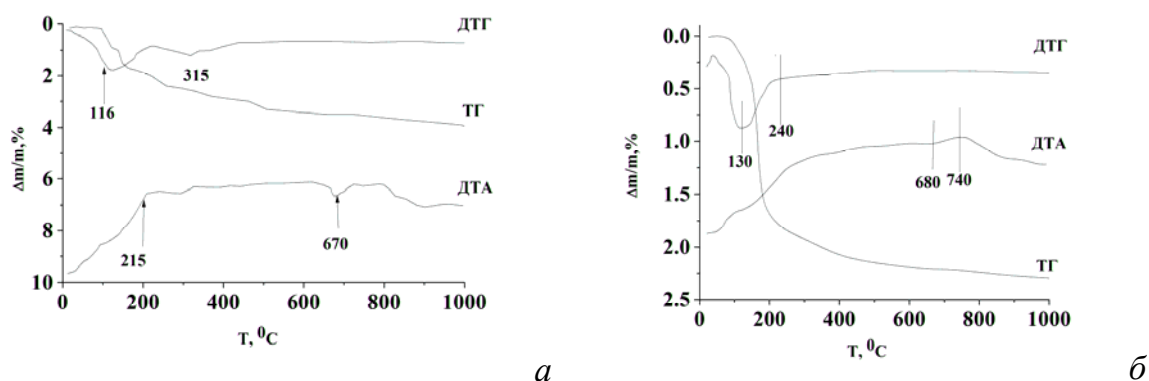
Для вивчення перетворень, що відбуваються на поверхні магнетиту при модифікуванні, застосовували метод термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії (рис.1, 2).

На термограмах композиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (рис. 1) не спостерігається наявність органічної фази, що підтверджує повне проходження процесів гідролізу ТЕОС. В області до 215 $^{\circ}\text{C}$  (рис. 1а) відбувається видалення фізично адсорбованої води (ендотермічний ефект на кривій ДТА, який супроводжується втратою маси на ДТГ та ТГ).

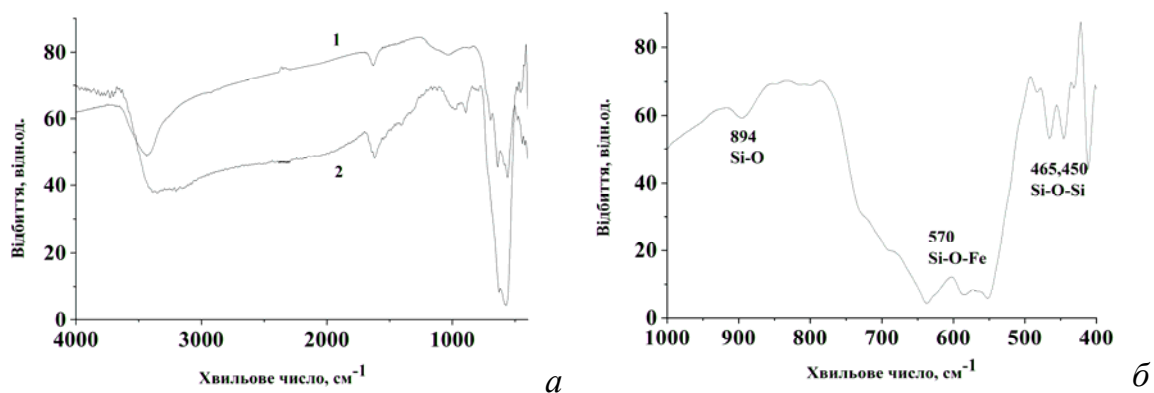
Екзотермічний ефект при 670 $^{\circ}\text{C}$  на ДТГ пов'язаний із перетворенням фази магнетиту В області температур 670 – 1000 $^{\circ}\text{C}$  спостерігаються ендотермічні максимуми без втрати маси зразка, що пов'язано із структурними перетвореннями полімерного покриття  $(\text{SiO}_2)_n$ . На рис. 1 б максимальна швидкість втрати маси з ендотермічним ефектом фіксується в температурному діапазоні до 150 $^{\circ}\text{C}$ , що свідчить про наявність фізично адсорбованої води, що характерно для поверхні  $\text{SiO}_2$ .

Максимуми ІЧ-спектрів (рис. 2) для  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  при  $570\text{ см}^{-1}$  та при  $954\text{ см}^{-1}$  є показником наявності  $\text{Si-O-Fe}$ , а при  $450 - 465\text{ см}^{-1}$  відповідають  $\text{Si-O-Si}$  коливанням кремнезему.

Широкі максимуми при  $2800 - 3500\text{ см}^{-1}$  нанокompозиту вказують на наявність водневих зв'язків груп  $\text{OH}^-$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Інтенсивний дуплет при  $1000\text{ см}^{-1}$  обумовлений утворенням полімерної структури з високим ступенем полімеризації, тобто на поверхні магнетиту відбувається гідролітична поліконденсація молекул модифікатора з утворенням полімерної структури шару. Зникнення та послаблення певних максимумів може інтерпретуватись як наслідок утворення на поверхні магнетиту полімерної структури шару  $-\text{Si-O-Si}$ , утвореного в результаті гідролітичної поліконденсації продуктів гідролізу ТЕОС.



**Рис. 1.** Криві ДТА та ДТГ для синтезованого  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (а) та після відпалу зразків при  $400^\circ\text{C}$  (б)

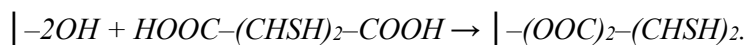


**Рис. 2.** ІЧ-спектри  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1) та нанокompозиту  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2), отриманого адсорбційним модифікуванням: діапазон  $400 - 4000\text{ см}^{-1}$  (а), діапазон  $400 - 1000\text{ см}^{-1}$  (б)

Широкі максимуми при  $2800 - 3500\text{ см}^{-1}$  нанокompозиту вказують на наявність водневих зв'язків груп  $\text{OH}^-$  та  $\text{H}_2\text{O}$ . Інтенсивний дуплет при  $1000\text{ см}^{-1}$  обумовлений утворенням полімерної структури з високим ступенем полімеризації, тобто на поверхні магнетиту відбувається гідролітична поліконденсація молекул модифікатора з утворенням полімерної структури шару. Зникнення та послаблення певних максимумів може інтерпретуватись як наслідок утворення на поверхні магнетиту полімерної структури

шару –Si–O–Si, утвореного в результаті гідролітичної поліконденсації продуктів гідролізу ТЕОС.

Утворення вільних –SH груп на поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> відбувається за рахунок утворення зв'язків карбоксильної групи ДМСК з атомами оксидоутворюючого елемента за реакцією [25]:



ДМСК спочатку формує стабільне покриття шляхом карбоксо-хелатного зв'язування, подальша стабілізація лігандної оболонки досягається при утворенні міжмолекулярних дисульфідних зв'язків між ланцюгами лігандів при умовах омивання. Міжмолекулярні дисульфідні зв'язки поверхнево зв'язаної ДМСК підвищують стабільність покриття. Одержаний водний золь наночастинок, покритих ДМСК є стабільним у широких межах рН 3 – 11, у фосфатних буферних системах без агрегації.

ІЧ-спектр нанокompозиту з ДМСК (рис. 3) характеризується наявністю трьох основних груп смуг при ~550 см<sup>-1</sup>, (~1400 см<sup>-1</sup> та ~1630 см<sup>-1</sup>) та (2505 см<sup>-1</sup> – 2510 см<sup>-1</sup>), що відповідають S–S, C=O та S–H зв'язкам відповідно у ДМСК, що є підтвердженням наявності на поверхні магнетиту продуктів проведеного модифікування. Не зважаючи на те, що характеристична смуга S–S перекривається зі смугою Fe–O при 593 та 606 см<sup>-1</sup> незначний зсув у бік більш слабкої енергії та підвищення інтенсивності піку при 550 см<sup>-1</sup> на ІЧ-спектрі є свідченням утворення міжмолекулярних S–S зв'язків [25].

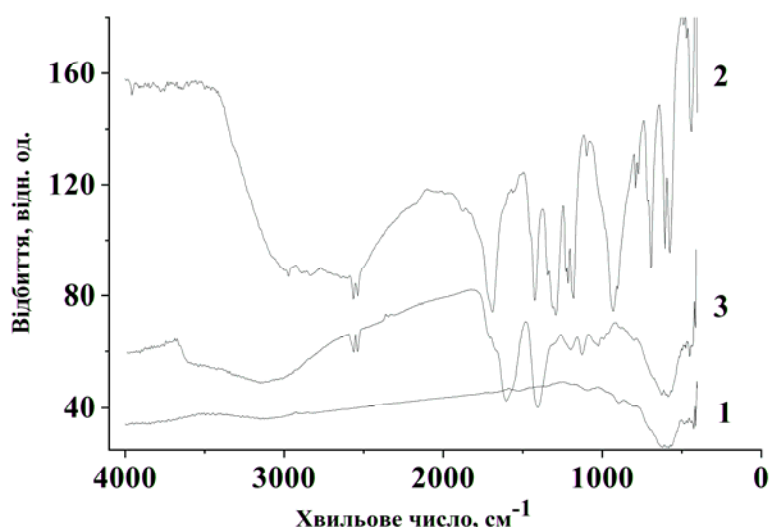


Рис. 3. ІЧ-спектри: магнетиту (1), ДМСК (2), нанокompозиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК (3)

Питома поверхня, визначена методом термодесорбції аргону (KELVIN 1042 "COSTECH Instruments"), для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> становила 130 м<sup>2</sup>/г, а для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК – 140 м<sup>2</sup>/г. Композити Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК характеризуються високими від'ємними значенням дзета-потенціалу, що обумовлює неможливість агрегації частинок [25].

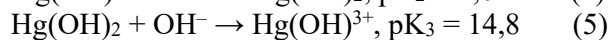
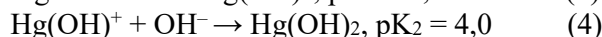
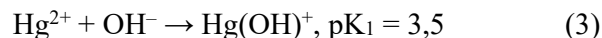
#### **Сорбційна активність нанокompозитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> щодо іонів Hg<sup>2+</sup>**

Сорбцію іонів Hg<sup>2+</sup> проводили у статичному режимі. Досліджено залежність сорбційної активності композитів від рН, кінетику та процеси сорбції. Експериментальні

дані використані для розрахунку ємності сорбенту  $A$  (мг/г), коефіцієнта розподілу  $E$  (мл/г) та ступеня вилучення  $R$  (%).

### Вплив рН розчину

Величина значення рН розчину впливає на активність сорбційних центрів поверхні та обумовлює перебування в розчині тих чи інших іонних форм  $\text{Hg}^{2+}$ . Теоретично іони  $\text{Hg}^{2+}$  в залежності від рН розчину можуть існувати в розчині в наступних формах [26]:



Діаграма розподілу іонів  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  та  $\text{Hg}(\text{OH})_3^-$  для розчинів ( $C_{\text{Hg(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л), відповідно до констант утворення, представлена на рис. 4.

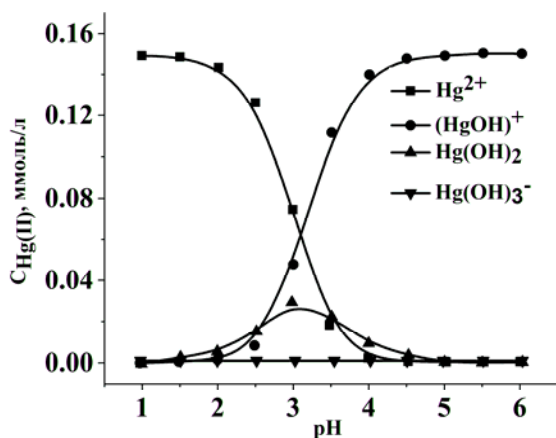


Рис. 4. Розподіл іонних форм  $\text{Hg}^{2+}$  у водному розчині в залежності від рН

Використовуючи метод титрування окремих наважок експериментально визначена величина  $\text{pH}_{\text{пт}} = 6,8$  для поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а форма кривої гідролітичної адсорбції вказує на наявність активних центрів як кислотного так і основного характеру, активність яких залежить від рН середовища (рис. 5).

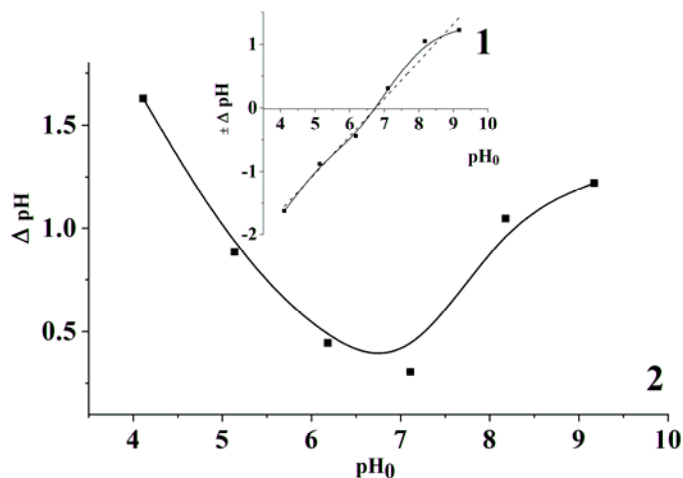
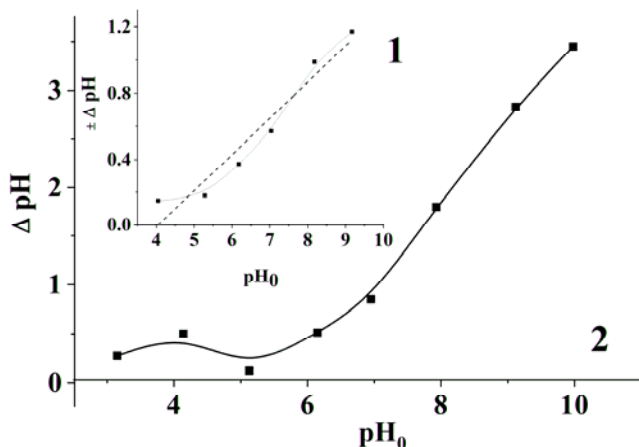


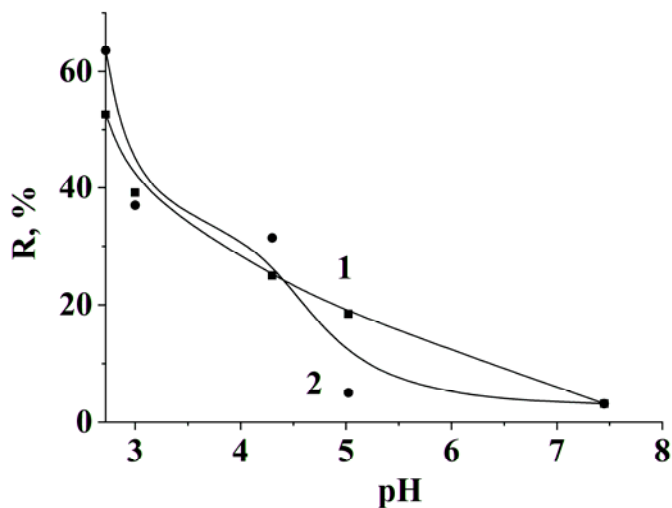
Рис. 5. Залежність  $\pm \Delta \text{pH} - \text{pH}_0$  для визначення  $\text{pH}_{\text{пт}}$  (1) та крива гідролітичної адсорбції (2) для поверхні  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Примітка:  $\pm \Delta \text{pH}$  – зміна  $\text{pH}$  в результаті гідролітичної адсорбції:  $\pm \Delta \text{pH} = \text{pH}_0 - \text{pH}_{\text{к}}$ .

Величина  $pH_{пт}$  поверхні  $Fe_3O_4/SiO_2$  відповідає значенню  $pH$  4,7, а форма кривої гідролітичної адсорбції уявляється про поверхню  $SiO_2$ , як таку, що проявляє слабкі кислотні властивості (рис. 6). Основний характер поверхні при значеннях  $pH < pH_{пт}$  проявляється, ймовірно, за рахунок молекул води координаційно зв'язаних з поверхнею. Зменшення концентрації іонів гідрогену в розчині призводить до дисоціації все більш слабких кислотних груп з відповідним збільшенням обмінної здатності.



**Рис. 6.** Залежність  $\pm\Delta pH - pH_0$  для визначення  $pH_{пт}$  (1) та крива гідролітичної адсорбції (2) для поверхні  $Fe_3O_4/SiO_2$ .  
Примітка:  $\pm\Delta pH$  – зміна  $pH$  в результаті гідролітичної адсорбції:  $\pm\Delta pH = pH_0 - pH_k$ .

Для досліджуваних поверхонь  $Fe_3O_4$  та  $Fe_3O_4/SiO_2$  максимальні значення ступеня вилучення іонних форм  $Hg^{2+}$  спостерігаються при значенні  $pH = 2,7$ . При високих значеннях  $pH$  іони  $Hg(OH)_3^-$  та  $Hg(OH)_4^{2-}$  сорбуються гірше [27]. При підвищенні значення  $pH$  спостерігається зменшення ступеня вилучення та сорбційної ємності (рис. 7).



**Рис. 7.** Залежність сорбції іонів  $Hg^{2+}$  від  $pH$  середовища на поверхнях  $Fe_3O_4$  (1),  $Fe_3O_4/SiO_2$  (2)

Враховуючи збільшення частки нейтральної та аніонної форм  $Hg$  при значенні  $pH > 3$ , особливості стану активних центрів при значеннях  $pH > pH_{пт}$ , зниження ступеня вилучення при підвищенні рівня  $pH$  можна пов'язати із низькою концентрацією активних центрів сорбції споріднених до нейтральних та аніонних форм  $Hg$ .

#### Дослідження кінетики сорбції іонів $Hg^{2+}$

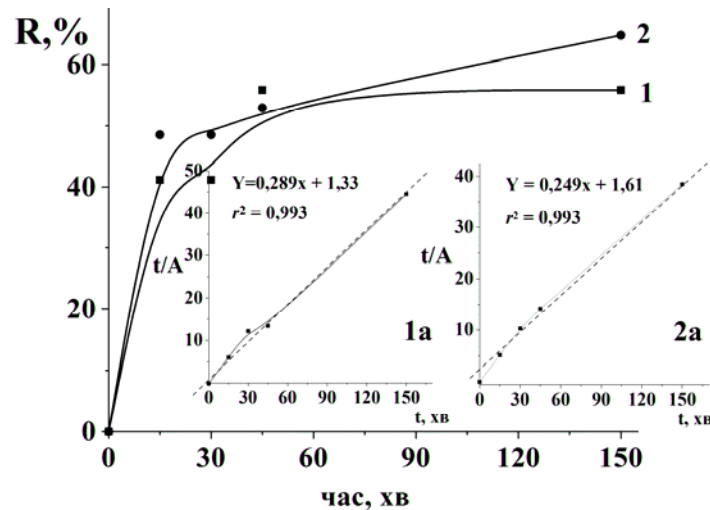
Експериментальні кінетичні криві проаналізовано за допомогою кінетичних рівнянь та моделей, що враховують внесок хімічної реакції в сорбційний процес використовуючи



рівняння псевдо-першого та псевдо-другого порядку. Параметри кінетичної моделі псевдо-першого порядку отримані із лінійної графічної залежності, побудованої у координатах  $\ln(A_p - A_t)$  від  $t$ . Для отримання параметрів кінетичної моделі псевдо-другого порядку, побудована графічна залежність у координатах  $t/A$  від  $t$ . Високий коефіцієнт кореляції ( $r^2 = 0,993$ ) та близькі значення розрахованої  $A$  (табл. 1) вказують на можливість використання моделі псевдо-другого порядку для описання сорбції та підтверджує проходження процесів сумісної сорбції двох іонних форм  $\text{Hg}^{2+}$  та  $\text{Hg}(\text{OH})^+$ , що перебувають в розчині (рис. 4, 8). Максимальні значення ступеня вилучення досягаються достатньо швидко, в межах 30 – 60 хв (рис. 8), що характерно для іон-іонних взаємодій.

**Таблиця 1** – Кінетичні характеристики сорбції іонів  $\text{Hg}^{2+}$  поверхнею  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$

Наноккомпозит	Кінетична модель псевдодругого порядку					
	$C_0$ , мг/л	$A_{\text{експ}}$ , мг/г	$k$ , г/(мг·хв)	$A_{\text{розра}}$ , мг/г	$V_0$ , (мг/(г·хв))	$R^2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	36,147	3,37	0,0627	3,46	0,712	0,993
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$	36,147	3,9	0,0384	4,01	0,585	0,993



**Рис. 8.** Кінетика сорбції іонів  $\text{Hg}^{2+}$  на поверхнях  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2) та лінеаризована форма кінетичної моделі псевдо-другого порядку сорбції іонів  $\text{Hg}^{2+}$  поверхнею  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (1a) та  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  (2a)

#### Вплив концентрації розчину

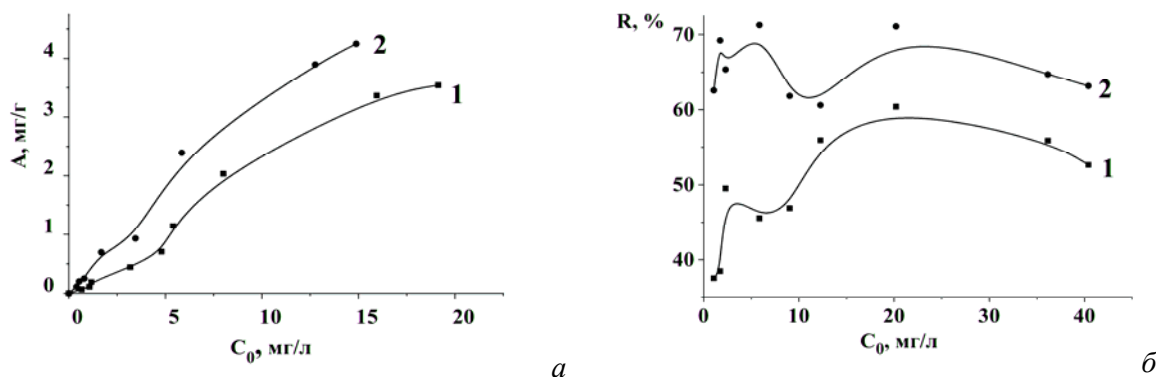
Для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при  $25^\circ\text{C}$   $A_{\text{max}} = 3,5$  мг/г за даних умов проведення експерименту. Після модифікування магнетиту ТЕОС, сорбційна ємність поверхні наноккомпозиту дещо збільшується  $A_{\text{max}} = 4,2$  мг/г (рис. 9). Збільшується і ступень вилучення іонів  $\text{Hg}^{2+}$  від 57% до 70%.

Для кількісного опису рівноважних процесів в дослідженому діапазоні концентрацій були використані модель Фрейндліха.

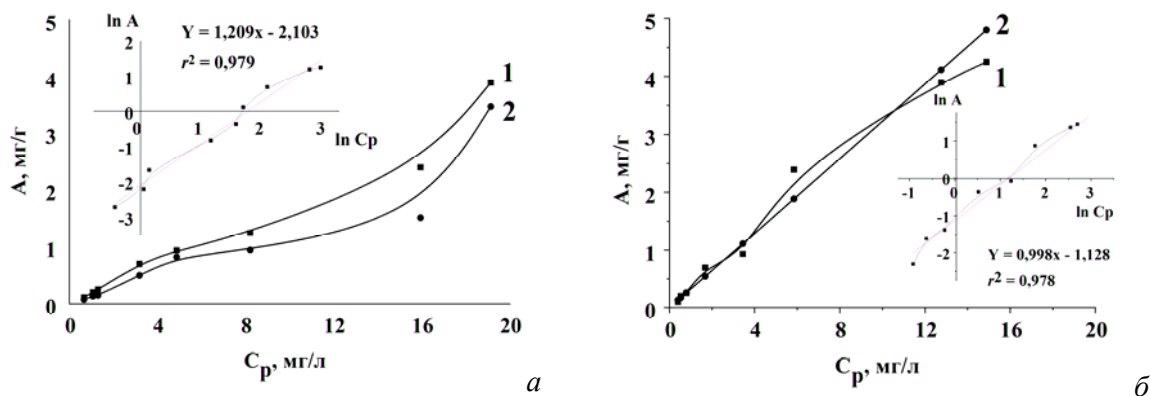
Величини коефіцієнта кореляції ( $r^2$ ) при лінеаризації ізотерм сорбції іонів  $\text{Hg}^{2+}$  вказують, що процеси сорбції описуються рівнянням Фрейндліха яке і було використано для розрахунків параметрів сорбції (табл. 2, рис.10).

**Таблиця 2** – Величини сорбційних параметрів, розрахованих з використанням рівнянь Фрейндліха

Наноккомпозит	$A_{експ}$ , г/гМ	Модель Фрейндліха			
		$A_{розра}$ , мг/г	$K_{ф}$	$n$	$r^2$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,54	4,32	0,122	0,827	0,978
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	4,25	4,8	0,323	1,001	0,982



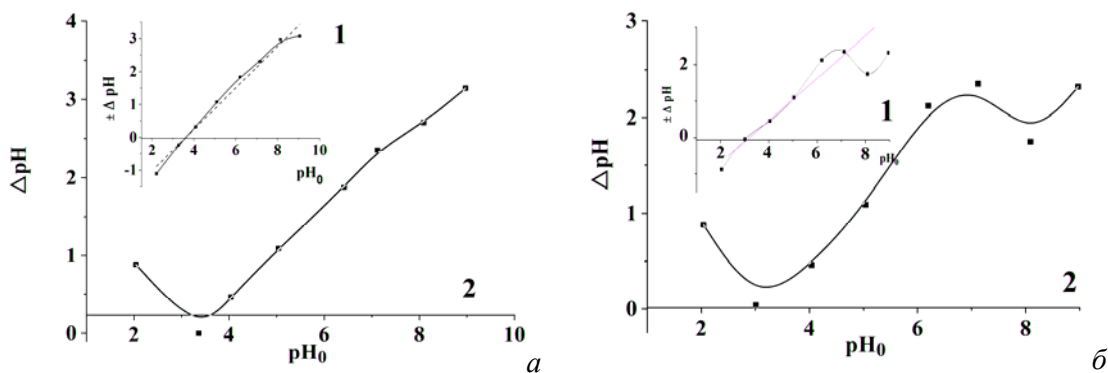
**Рис. 9.** Ізотерми сорбції (а) та ступінь вилучення (б) іонів Hg<sup>2+</sup> на поверхнях Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (2)



**Рис. 10.** Експериментальна (1а, 1б) та розрахована з використанням констант Фрейндліха, отриманих при лінеаризації (2а, 2б) ізотерма сорбції іонів Hg<sup>2+</sup> поверхнею Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а) та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> (б) (T = 25<sup>0</sup>C, m = 0,03 г, V = 5 мл, рН – 2,7, C<sub>0</sub> = 1 – 40 мг/г)

**Вплив функціоналізації поверхні SH- групами на сорбційне вилучення іонів Hg<sup>2+</sup> з водних розчинів**

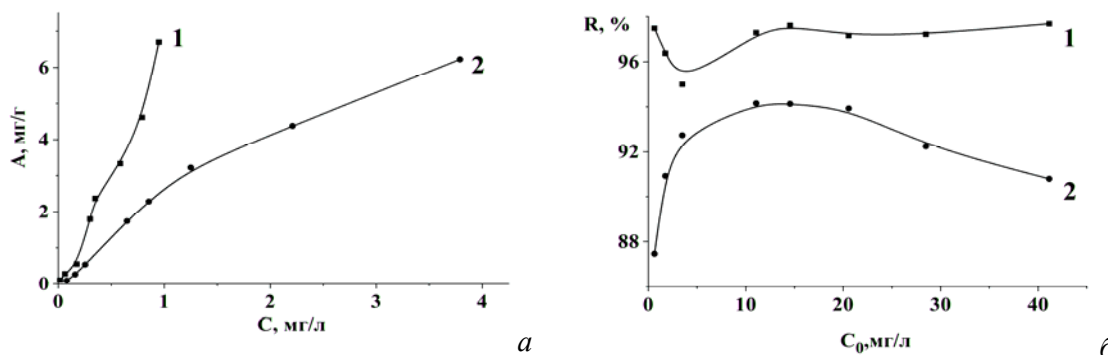
Експериментально визначена величина рН<sub>пт</sub> = 3 для поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК та рН<sub>пт</sub> = 3,45 для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК свідчить про значну зміну кислотно-основних властивостей в результаті проведеного модифікування. Форма кривої гідролітичної адсорбції для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК відповідає біфункціональному характеру поверхні. Основний характер поверхні при значеннях рН < рН<sub>пт</sub> проявляється, ймовірно, за рахунок молекул води гідратної оболонки, координаційно зв'язаних з поверхнею, а кислотні властивості виявляються при значеннях рН > рН<sub>пт</sub>. Злам кривої (рис. 11б) свідчить про гетерогенність поверхні, що призводить до формування на поверхні різних за силою кислотних груп.



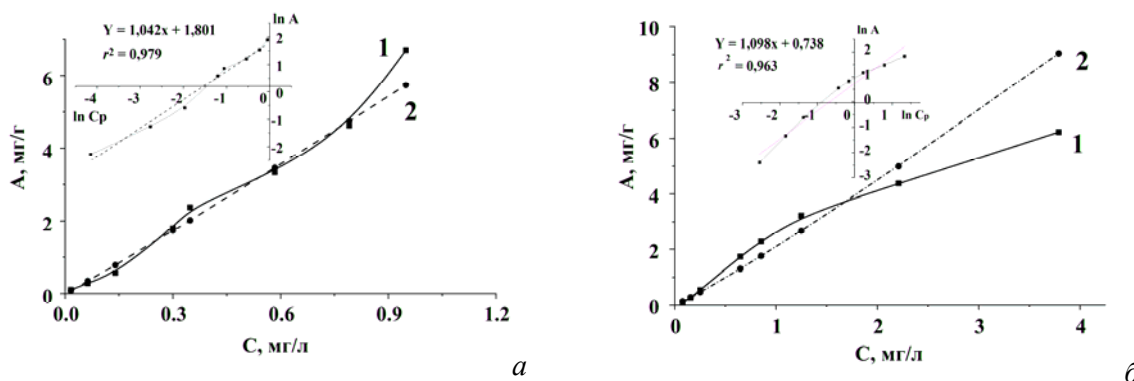
**Рис. 11.** Залежність  $\pm \Delta pH - pH_0$  для визначення  $pH_{пт}$  (1) та крива гідролітичної адсорбції (2) для поверхні  $Fe_3O_4/DMCK$  (а) та  $Fe_3O_4/SiO_2/DMCK$  (б).

Примітка:  $\pm \Delta pH$  – зміна  $pH$  в результаті гідролітичної адсорбції:  $\pm \Delta pH = pH_0 - pH_k$

В результаті модифікування спостерігається підвищення сорбційної ємності та значно підвищується показник  $R$  (%) (рис. 12а, б). Експериментальні криві ізотерм сорбції іонних форм  $Hg^{2+}$  поверхнею  $Fe_3O_4/DMCK$  та  $Fe_3O_4/SiO_2/DMCK$  (рис. 12) за результатами математичної обробки відповідають моделі Фрейндліха (табл. 3, рис. 13).



**Рис. 12.** Ізотерми сорбції (а) та  $R$  (%) (б) іонних форм  $Hg^{2+}$  на поверхнях  $Fe_3O_4/DMCK$  (1) та  $Fe_3O_4/SiO_2/DMCK$  (2). ( $T = 25^{\circ}C$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $pH = 2,7$ ,  $C_0 = 1 - 40$  мг/л)

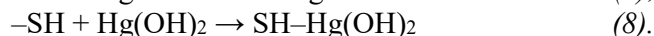


**Рис. 13.** Експериментальна (1а, 1б) та розрахована з використанням констант Фрейндліха, отриманих при лінеаризації (2а, 2б) ізотерма сорбції іонів  $Hg^{2+}$  поверхнею  $Fe_3O_4/DMCK$  (а) та  $Fe_3O_4/SiO_2/DMCK$  (б). ( $T = 25^{\circ}C$ ,  $m = 0,03$  г,  $V = 5$  мл,  $pH = 2,7$ ,  $C_0 = 1 - 40$  мг/л)

**Таблиця 3** – Величини сорбційних параметрів, розрахованих з використанням рівнянь Фрейндліха

Нанокompозит	$A_{експ}$ , г/гм	Модель Фрейндліха			
		$A_{розра}$ , мг/г	$K_ф$	$n$	$r^2$
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ДМСК	6,69	5,73	6,05	0,959	0,979
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /ДМСК	6,225	9,04	2,09	0,91	0,963

Для поверхонь з ДМСК в сильно кислих середовищах внаслідок електростатичного відштовхування позитивні групи –SH–Hg<sup>+</sup>, утворені внаслідок сполучення –SH груп з Hg<sup>2+</sup> (6), перешкоджають подальшій адсорбції Hg<sup>2+</sup>. При вищому значенні рН (3,0 – 8,0) форми HgOH<sup>+</sup> та Hg(OH)<sub>2</sub> добре захоплюються –SH групами, утворюючи нейтральні комплекси (7, 8), які в подальшому електростатично не відштовхують катіони [6].



З точки зору електростатичної взаємодії, максимум сорбційної активності щодо катіонних форм Hg<sup>2+</sup> повинен спостерігатись при значенні рН вищому за значення рН<sub>пт</sub>. При значеннях рН < рН<sub>пт</sub> внаслідок протонізації, поверхневий заряд сорбента є позитивним, тому сили відштовхування не сприяють сорбції Hg<sup>2+</sup> [27]. Крім того, в дуже кислому середовищі на активних центрах поверхні відбувається конкуренція між іонами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> та Hg<sup>2+</sup>. Враховуючи розподіл іонних форм Hg<sup>2+</sup> в залежності від рН та значення рН<sub>пт</sub> для синтезованих композитів можна зробити припущення про конкурентну сорбцію іонів Hg<sup>2+</sup>, Hg(OH)<sup>+</sup> та H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> на поверхні.

### Висновки

Вивчено сорбцію Hg<sup>2+</sup> на поверхні магнетиту та композитів Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК. Показано, що модифікування поверхні ДМСК підвищує адсорбцію та ступінь вилучення іонів Hg<sup>2+</sup> з водних розчинів ( від 55% до, майже, 100%). Найкраща сорбція притаманна композиту Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК (R, % = 100).

Досліджено залежність сорбції іонів ртуті від рН, концентрації та часу. Математичний аналіз кінетичних залежностей адсорбції іонів Hg<sup>2+</sup> підтверджує перебування в розчині та адсорбцію двох іонних форм Hg<sup>2+</sup> та відповідає кінетичної моделі псевдо-другого порядку сорбції іонів Hg<sup>2+</sup> поверхнею Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Математичний аналіз ізотерм адсорбції підтверджує гетерогенний характер поверхонь синтезованих матеріалів та відповідає моделі Фрейндліха.

Експериментально визначена велична рН<sub>пт</sub> = 3 для поверхні Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК та рН<sub>пт</sub> = 3,45 для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК свідчить про зміну кислотно-основних властивостей в результаті проведеного модифікування.

Синтезовані композити Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ДМСК та Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/ДМСК можуть бути використані для вилучення іонів Hg<sup>2+</sup> з водних розчинів.

### Література

1. Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry, and Applications. Ed. Shpak A.P., Gorbyk P.P. – Springer, 2009. – 420 p.
2. Yen Ch.–H., Lien H.–L., Chung J.–Sh., Yeha H.–D. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles // J. Hazardous Materials. – 2017. – V. 322. – P. 215 – 222.

3. *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 Cu<sup>2+</sup> // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, No 14. – P. 12247–12252.
4. *Кусяк А. П., Туранська С.П., Петрановська А. Л., Горбик П.П.* Адсорбція катіонів Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> та Pb<sup>2+</sup> нанокompозитами на основі однодоменого магнетиту // *Доповіді НАН України*. – 2015. – № 12. – С. 90– 96.
5. *Melnyk I. V., Pogorilyi R.P., Zub Y. L., Vaclavikova M., Gdula K., Dąbrowski A., Seisenbaeva G. A. Kessler V. G.* Protection of Thiol Groups on the Surface of Magnetic Adsorbents and Their Application for Wastewater Treatment // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8 – P. 8592.
6. *Wang Z., Xu J., Hu Y., Zhao H., Junliang Zhou* Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SH nanoparticles // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2016. – V.60. – P. 394–402.
7. *Zhang S., Zhang Y., Liu J., Xu Q., Xiao H.* Thiol modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a robust, high effective and recycling magnetic sorbent for mercury removal // *Chem. Eng. J.* – 2013. – V. 226. – P. 30 – 38.
8. *Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G.* Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 192, No 1. – P. 277 – 283.
9. *Tao S., Wang C., Ma W., Wu S., Meng C.* Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2012. – V. 147, No 1. – P. 295 – 301.
10. *Hakami O., Zhang Y., Banks C.* Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water // *Water res.* – 2012. – V. 46, No 12. – P. 3913 – 3922.
11. *Dong J., Xu Z., Wang F.* Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – V. 254, No 12. – P. 3522 – 3530.
12. *Sears M. E.* Chelation: Harnessing and enhancing heavy metal detoxification – a review // *Sci. World J.* – 2013. – 219840. – 13 p.
13. *Huang W., Zhang P., Xu H., Chang S., He Y., Wang F. and Liang G.* A novel route for the removal of bodily heavy metal lead (II) // *Nanotechnology*. – 2015. – V. 26, No 38. – 385101.
14. *Sangvanich T., Morry J., Fox C., Ngamcherdtrakul W. et al.* Novel Oral Detoxification of Mercury, Cadmium, And Lead with Thiol-Modified Nanoporous Silica // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – V. 6, No 8. – P. 5483 – 5493.
15. *CN Patent 104984736A.* Blood heavy metal ion adsorbent, preparation method thereof and blood perfusion device. – Оpubл. 2015.
16. *Kang J. H., Super M., Yung C. W., Cooper R. M., Domansky K. et al.* An extracorporeal blood-cleansing device for sepsis therapy // *Nat. Med.* – 2014. – V. 20. – P. 1211 – 1221.
17. *Herrmann I. K., Schlegel A., Graf R., Schumacher C. M., Senn N. et al.* Nanomagnet-based removal of lead and digoxin from living rats // *Nanoscale*. – 2013. – V.5, No 18. – P. 8718 – 8723.
18. *Xiang Y., Bai Z., Zhang S., Sun Y., Wang S., Wei X., Mo W. et al.* Lead Adsorption, Anticoagulation and In Vivo Toxicity Studies on the New Magnetic Nanomaterial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@DMSA as a Hemoperfusion Adsorbent // *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.*. – 2017. – V. 13, No 4. – P. 1341 – 1351.

19. Chen Z. P., Zhang Y., Xu K., Xu R. Z., Liu J. W. and Gu N. Stability of Hydrophilic Magnetic Nanoparticles Under Biologically Relevant Conditions // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2008. V. 8, No 12. – P. 6260 – 6265.
20. Кусяк А.П., Петрановська А.Л., Туранська С.П., Горбик П.П. Адсорбція комплексів цис-дихлордіамінплатини наноконкомпозитами магнетит – оксид кремнію (титану, алюмінію) // *Наносистеми. Наноматеріали. Нанотехнології.* – 2014. – Т. 12, № 3. – С. 451 – 467.
21. Семко Л.С., Горбик П.П., Сторожук Л.П., Дзюбенко Л.С., Дубровін І.В., Оранська О.І. Модифікування магнетиту діоксидом кремнію // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2007. – Т. 8, № 3. – С.526 – 532.
22. Aposhian H. V., Aposhian M. M. meso-2,3-Dimercaptosuccinic acid: chemical, pharmacological and toxicological properties of an orally effective metal chelating agent // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxiol.* – 1990. – V. 30. – P. 279 – 306.
23. Jun Y.-W., Huh Y.-M. et al. Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 127, No 16. – P. 5732 – 5733.
24. Fauconnier N., Pons J.N., Bee R.A. Thiolation of Maghemite Nanoparticles by Dimercaptosuccinic Acid // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 194, No 2. – P. 427 – 433.
25. Усов Д. Г., Петрановська А. Л., Турелик М.П., Кордубан О.М., Горбик П.П. Синтез та фізико-хімічні властивості наноконкомпозитів на основі магнетиту, модифікованого мезо-2-3-димеркаптосукциновою кислотою // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2009. – Вип.15. – С. 320 – 327.
26. Anbia M., Amirmahmoodi S. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants // *Arab. J. Chem.* – 2016. – V. 9. – P. 319 – 325.
27. Falahian Z., Tolki F., Faghihian H. Synthesis and Application of Polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanosize Magnetic Adsorbent for Efficient Separation of Hg<sup>2+</sup> from Aqueous Solution // *Global Challenges.* – 2018. – V. 2. – 1700078.

## References

1. *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics Chemistry, and Applications.* Ed. Shpak A.P., Gorbyk P.P. (Springer, 2009).
2. Yen Ch.-H., Lien H.-L., Chung J.-Sh., Yeha H.-D. Adsorption of precious metals in water by dendrimer modified magnetic nanoparticles. *J. Hazardous Materials.* 2017. **322**: 215.
3. 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 Cu<sup>2+</sup>. *Langmuir.* 2010. **26**(14): 12247.
4. Kussyak A.P., Turans'ka, S.P., Petrashovs'ka, A.L., Gorbik, P.P. Adsorption of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> cations by nanocomposites based on single-domain magnetite. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.* 2015. **12**: 90. [in Ukrainian].
5. Melnyk I. V., Pogorilyi R.P., Zub Y. L., Vaclavikova M., Gdula K., Dąbrowski A., Seisenbaeva G. A. Kessler V. G. Protection of Thiol Groups on the Surface of Magnetic Adsorbents and Their Application for Wastewater Treatment. *Sci. Rep.* 2018. **8**: 8592.
6. Wang Z., Xu J., Hu Y., Zhao H., Junliang Zhou Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SH nanoparticles. *J. Taiwan Inst. Chem Eng.* 2016. **60**: 394.
7. Zhang S., Zhang Y., Liu J., Xu Q., Xiao H. Thiol modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> as a robust, high effective and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chem. Eng. J.* 2013. **226**: 30.

8. Li G., Zhao Z., Liu J., Jiang G. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. *J. Hazard. Mater.* 2011. **192**(1): 277.
9. Tao S., Wang C., Ma W., Wu S., Meng C. Designed multifunctionalized magnetic mesoporous microsphere for sequential sorption of organic and inorganic pollutants. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2012. **147**(1): 295.
10. Hakami O., Zhang Y., Banks C. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. *Water res.* 2012. **46**(12): 3913.
11. Dong J., Xu Z., Wang F. Engineering and characterization of mesoporous silica-coated magnetic particles for mercury removal from industrial effluents. *Appl. Surf. Sci.* 2008. **254**(12): 3522.
12. Sears M. E. Chelation: Harnessing and enhancing heavy metal detoxification – a review. *Sci. World J.* 2013: 219840.
13. Huang W., Zhang P., Xu H., Chang S., HeY., Wang F. and Liang G. A novel route for the removal of bodily heavy metal lead (II). *Nanotechnology.* 2015. **26**(38): 385101.
14. Sangvanich T., Morry J., Fox C., Ngamcherdtrakul W. et al. Novel Oral Detoxification of Mercury, Cadmium, And Lead with Thiol-Modified Nanoporous Silica. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. **6**(8): 5483.
15. Patent CN 104984736A. Blood heavy metal ion adsorbent, preparation method thereof and blood perfusion device. 2015.
16. Kang J. H., Super M., Yung C. W., Cooper R. M., Domansky K. et al. An extracorporeal blood-cleansing device for sepsis therapy. *Nat. Med.* 2014. **20**: 1211.
17. Herrmann I. K., Schlegel A., Graf R., Schumacher C. M., Senn N. et al. Nanomagnet-based removal of lead and digoxin from living rats. *Nanoscale.* 2013. **5**(18): 8718.
18. Xiang Y., Bai Z., Zhang S., Sun Y., Wang S., Wei X., Mo W. et al. Lead Adsorption, Anticoagulation and In Vivo Toxicity Studies on the New Magnetic Nanomaterial Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@DMSA as a Hemoperfusion Adsorbent. *Nanomed.: Nanotechnol. Biol. Med.* 2017. **13**(4):1341.
19. Chen Z. P., Zhang Y., Xu K., Xu R. Z., Liu J. W. and Gu N. Stability of Hydrophilic Magnetic Nanoparticles Under Biologically Relevant Conditions. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. **8**(12): 6260.
20. Kusyayk A.P., Petrashovs'ka, A.L., Turans'ka, S.P., Gorbik, P.P. Adsorption of cis-dichlorodiamineplatinum complexes by nanocomposites of magnetite–oxide of silicon (titanium, aluminium). *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.* 2014. 12(3): 451. [in Ukrainian].
21. Semko L.S., Storozhuk L.P., Gorbyk P.P., Dzyubenko L.S., Dubrovin I.V., Oranskaya O.I.. The modifying of magnetite by silica. *Phys. Chem. Solid State.* 2007. **8**(3): 526.
22. Aposhian H. V., Aposhian M. M. meso-2,3-Dimercaptosuccinic acid: chemical, pharmacological and toxicological properties of an orally effective metal chelating agent. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 1990. **30**: 279.
23. Jun Y.-W., Huh Y.-M. et al. Nanoscale size effect of magnetic nanocrystals and their utilization for cancer diagnosis via magnetic resonance imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2005. **127**(16): 5732.
24. Fauconnier N., Pons J.N., Bee R.A. Thiolation of Maghemite Nanoparticles by Dimercaptosuccinic Acid. *J. Colloid Interface Sci.* 1997. **194**(2): 427.
25. Usov D., Petranovskaya A., Turelyk M., Korduban O., Gorbyk P. Synthesis and physico-chemical properties of nanocomposites on the base of magnetite, modified by meso-2,3-dimercaptosuccinic acid. *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* 2009. **15**: 320.
26. Anbia M., Amirmahmoodi S. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. *Arab. J. Chem.* 2016. **9**: 319.

27. Falahian Z., Tolki F., Faghihian H.. Synthesis and application of polypyrrole/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosize magnetic adsorbent for efficient separation of Hg<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Global Challenges*. 2018. 2: 1700078.

## EXTRACTION OF Hg<sup>2+</sup> IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS NANOCOMPOSITES BASED ON MAGNETITE

A. Kusyak<sup>1</sup>, N. Kusyak<sup>1</sup>, I. Melnyk<sup>2</sup>, A. Petranovska<sup>1</sup>, L. Dzubenko<sup>1</sup>,

A. Shlianina<sup>3</sup>, P. Gorbyk<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Science of Ukraine, 17 General Naumov Street, 03164, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup> Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, 45 Watsonova Str., 04001 Kosice, Slovakia

<sup>3</sup> Zhytomyr Applied College of Pharmacy Zhytomyr Oblast Council, 99 Chudnivska str., 10005, Zhytomyr, Ukraine

*The aim of the work is to study the adsorption properties of nanosized magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and nanocomposites based on it capable of sorption of Hg<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions. The direction of research includes the synthesis of nanoscale single-domain magnetite as a magnetosensitive carrier, modification of its surface with a biocompatible coating.*

*The following samples were synthesized for research: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/DMSA (meso-2,3-dimercaptosuccinic acid), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/DMSA. Coatings known for their biocompatibility with the environment of a living organism were used to modify the surface of magnetite nanoparticles, in particular, tetraethoxysilane and DMSA.*

*Adsorption of Hg<sup>2+</sup> ions on the surface of magnetite and nanocomposites (NCs) was carried out in an aqueous medium in the concentration range C<sub>0</sub> = 1,0 – 40,0 mg/l (g = 0,03 g, V = 5 ml, pH = 2,7 ) for 1 hour at room temperature. The concentration of Hg<sup>2+</sup> ions before and after adsorption was determined photometrically in the form of monosubstituted dithizonate at a wavelength of 490 nm.*

*The p*H*<sub>IIP</sub> value of the surface of the synthesized nanocomposites was determined, and the dependence of the sorption activity on the pH level and the isoionic point of the surface in the range of pH = 2 – 9 was established.*

*To study the kinetics of sorption, a solution with a concentration of Hg<sup>2+</sup> = 36 mg/l and pH = 2,7 was used, with a contact time of 15 – 180 minutes.*

*The kinetics and isotherm of sorption were analyzed using kinetic equations and models that take into account the contribution of the chemical reaction to the sorption process. It was established that the kinetics of sorption of Hg<sup>2+</sup> ions corresponds to the pseudo-second-order kinetic model. Sorption isotherms correspond to the Freundlich model.*

*The obtained data can be useful in the creation of magnetically controlled sorption materials for the extraction of Hg<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions and biological fluids.*

**Keywords:** magnetite, nanocomposites, modification, sorption, kinetics.