Ахрамович, Е.В. Феськова, В.Н. Леонтьев, А.Г. Шутова // Весці НАН Беларусі. Сер. біол. навук. – 2019. – Т. 64, № 4. – С. 431–439.

3. Shutava, H.G. Antiradical and antibacterial activity of essential oils from the *Lamiaceae* plants in connection with their composition and optical activity of components H.G. Shutava, T.G. Shutava, N.A. Kavalenka, H.N. Supichenka // Intern. J. Sec. Metabol. -2018, v. 5, No 2 - P.109-122.

УДК 544.723

Е.В. Никитюк, Е.Г. Петрова Белорусский государственный университет Минск, Беларусь

МАГНИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФЕРРИТА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Со²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺

Аннотация. В работе получены магнитные наночастицы Mg_{0.1}Zn_{0.1}Fe_{2.8}O₄ с размерами менее 20 нм и оценена возможность их использования в качестве сорбентов для выделения солей кобальта, меди и никеля из водных растворов различных концентраций. В ходе сравнения различных моделей адсорбции показано, что полученные данные наиболее соответствуют адсорбции по Фрейндлиху.

E.V. Nikitsiuk, E.G. Petrova

Belarusian State University Minsk, Belarus

MAGNETIC SORBENT BASED ON NANOSCALE FERRITE FOR Co²⁺, Ni²⁺ AND Cu²⁺ REMOVAL

Abstract. Magnetic nanoparticles Mg0.1Zn0.1Fe2.8O4 with dimensions less than 20 nm were produced and the possibility of using them as sorbents for separating cobalt, copper and nickel salts from aqueous solutions of different concentrations was evaluated. Comparing the different adsorption models, it is shown that the data are most consistent with Freundlich adsorption.

Очистка воды от разного рода примесей не теряет своей актуальности и по сей день, так как загрязнение воды токсичными соединениями (ионами тяжелых металлов, радионуклидами, красителями, фармацевтическими субстанциями и т.д.) является одной из важнейших современных проблем охраны окружающей среды [1]. Большое внимание исследователей уделяется разработке магнитных сорбентов, которые могут быть легко отделены от водных сред с помощью магнитной сепарации и не требуют использования других методов [2]. К таким материалам относятся соединения на основе магнетита (Fe₃O₄), поскольку именно такие материалы наиболее чувствительны к воздействию магнитного поля, а также являются низкотоксичными.

Целью работы было получение и исследование сорбционных характеристик наночастиц магнитного материала $Mg_{0.1}Zn_{0.1}Fe_{2.8}O_4$ по отношению к ионам Co²⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ из однокомпонентных водных растворов в зависимости от различных факторов (исходная концентрация ионов металлов, время контакта). Выбор данного объекта исследования обусловлен безопасностью материалов для человека и живых организмов, в отличие от ферритов переходных металлов [2].

Синтез наноразмерных частиц магний-цинк-замещенного магнетита проводился методом осаждения благодаря простой методике высокой воспроизводимости, возможности синтеза, a также варьирования размера И формы получаемых магнитных наноразмерных частиц за счет изменения скорости перемешивания, наличия или отсутствия магнитного поля, растворителя. Суть метода состоит в совместном осаждении солей железа II и III, в качестве осадителя использовали 20-% избыток раствора гидроксида натрия.

Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии было подтверждено формирование наноразмерного шпинельного феррита с размерами частиц в диапазоне от 9,0 до 10,7 нм.

Ионы Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ образуют окрашенные водные растворы, что позволяет фиксировать равновесную концентрацию по изменению оптической плотности или удельной электропроводности исследуемых растворов. Значения оптической плотности были получены на фотометре КФК-3-01«30М3» в интервале волн 315 – 990 нм. Перевод оптической плотности в концентрацию проводили с использованием соотношения (1):

$$\frac{D_{max}}{c_{max}} = \frac{D}{c'},\tag{1}$$

где D_{max} – оптическая плотность исходного раствора, C_{max} – концентрация исходного раствора, D и C – оптическая плотность и концентрация раствора после адсорбции соответственно.

Значения удельной электропроводности были получены на кондуктометре HI 2315 Conductivity Meter.

Формула (2) применима для расчета равновесной концентрации:

$$C = \frac{x \cdot 1000}{\lambda^+ + \lambda^-} = \frac{K \cdot 1000}{R(\lambda^+ + \lambda^-)},$$
(2)

где æ – удельная электропроводность, λ^+ и λ^- – подвижности катиона и аниона, К – постоянная сосуда, R – удельное сопротивление.

При сопоставлении значений концентраций, рассчитанных обоими методами, статистически значимого различия установлено не было.

Для оценки адсорбционной способности исследуемого порошка рассчитывалась адсорбционная емкость и строились изотермы абсолютной адсорбции, а также адсорбции по Ленгмюру и Фрейндлиху, используя формулы 3 – 5 соответственно [2, 3, 4]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V, \tag{3}$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{m} \tag{4}$$

$$q_{e} = \frac{q_{m}\kappa_{L}c_{e}}{1+q_{m}\kappa_{L}},$$

$$q_{e} = K_{F}C_{e}^{1/n},$$
(4)
(5)

 $q_e = \kappa_F c_e^{-1}$, (5) где q_e – сорбционная емкость, ммоль/г; C_0 и C_e – начальная и равновесная концентрации адсорбата, ммоль; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, равный 0,01 дм³; m – масса адсорбента, 0,04 г; K_L – коэффициент, характеризующий сродство адсорбата к адсорбенту, л/ммоль; q_m – максимальная сорбционная емкость, ммоль/г; K_F – константа Фрейндлиха; q_m – экспонента Фрейндлиха [2, 3].

Формула для нахождения эффективности сорбции [2]:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\%,$$
(6)

Для проведения измерений использовались растворы ионов с начальными концентрациями равными 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01 и 0,05 М и рH=7. Для проведения процесса адсорбции к исследуемому раствору заданной концентрации объемом 10 мл добавлялось 0,04 г наноразмерного порошка $Mg_{0.1}Zn_{0.1}Fe_{2.8}O_4$. Перемешивание проб осуществлялось с использованием цифрового орбитального шейкера SHO-1D при заданной скорости 200 RPM. Равновесная концентрация фиксировалась в растворах через каждые 2 минуты с момента начала процесса адсорбции.

Влияние времени контакта двух фаз и начальной концентрации ионов металлов на эффективность сорбции их из растворов представлено на рис. 1 (а – д).



Рис. 1 - Влияние времени контакта и начальных концентраций ионов Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ на эффективность сорбции из растворов: 0,001 M (а); 0,0025 M (б); 0,005 M (в); 0,01 M (г) и 0,05 M (д)

Для построения изотермы адсорбции рассчитывали удельную адсорбцию (также называемая гиббсовской адсорбцией), а также адсорбцию по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. Значения параметров указанных моделей приведены в таблице 1, а полученные изотермы адсорбции – на рис. 2. Изотермы построены в координатах сорбционная емкость – равновесная концентрация адсорбата.

	Адсорбируемые ионы	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Константы Ленгмюра	$q_m,$ ммоль/г	-1,540	-2,127	4,606
	K_L , л/ммоль	-0,039	-0,030	0,018
	\mathbb{R}^2	0,9903	0,9851	0,9631
Константы Фрейндлиха	1/n	1,350	1,224	1,289
	K_F , л/г	0,526	0,224	0,011
	R^2	0,9974	0,9694	0,9878

Таблица 1 - Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха





Рис. 2 - Изотермы адсорбции ионов Co^{2+} (а), Cu^{2+} (б) и Ni²⁺ (в)

В ходе работы был успешно синтезирован порошок установленного состава, обладающий магнитными свойствами, со средним диаметром частиц 10 нм, были построены изотермы адсорбции для ионов Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, из которых можно сделать вывод, что адсорбции ионов на частицах наиболее соответствует модель адсорбции Фрейндлиха. В течение 10 минут происходит насыщение сорбента и устанавливается постоянная равновесная концентрация. В ряду исследуемых ионов лучше всего сорбируется кобальт, после него – никель, и хуже всего сорбируется медь.

Список использованных источников

1. Xie, J. Controlled Synthesis and Surface Modification of Magnetic Nanoparticles with High Performance for Cancer Theranostics Combining Targeted MR Imaging and Hyperthermia / J. Xie, N. Gu, Y. Zha // Springer Series in Biomaterials Science and Engineering. $-2016. - N_{\rm P} - 2. - P. 39 - 73.$

2. Ivanets, A.I. Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn2+, Co2+, Ni2+ and Cu2+ from aqueous solution / A.I. Ivanets [et. al.] // Ceramics International – 2018. – V. 44, N $_{28}$. – P. 9097-9104.

3. Савицкая, Т. А., Шиманович, М. П. Коллоидная химия: Лабораторный практикум для студентов хим. фак. спец. G 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, М. П. Шиманович. – Минск: БГУ,2004. – 52–54 с.

4. Савицкая, Т. А., Котиков, Д. А. Коллоидная химия: опорный конспект лекций для студентов спец. 1-31 05 01 «Химия» / Т. А. Савицкая, Д. А. Котиков. – Минск: БГУ,2009. – 70 – 77 с.