

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723+541.49

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ФОСФОНЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

© 2020 г. Т. Н. Кропачева^{1,*}, А. С. Антонова¹, А. Ю. Журавлева¹

¹Удмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: krop@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 11.11.2018 г.

После доработки 05.01.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2020 г.

Исследованы условия химического модифицирования поверхности синтетических магнитных оксидов железа (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) фосфоновыми комплексами (ФБТК, ОЭДФ, ГЭИДФ, НТФ, ЭДФ). Показано, что максимальная концентрация привитых групп наблюдается при обработке оксидов железа водными растворами комплексов, содержащих две или три фосфоновые группы, при pH 2–3 и температуре 50–60°C в течении 2–6 ч. Для характеристики привитого слоя были использованы различные физико-химические методы исследования (РФА, ИК-Фурье спектроскопия, метод БЭТ, термический анализ, кислотно-основное титрование, сорбция из растворов). Установлено, что модифицирующее покрытие значительно увеличивает сорбционную способность магнитных оксидов железа по отношению к катионам металлов (Cu(II), Cd(II)). Предложен механизм связывания ионов металлов модифицированными сорбентами.

Ключевые слова: магнитные оксиды железа, химическое модифицирование поверхности, фосфоновые комплексы

DOI: 10.31857/S0044185620030225

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества неорганических сорбентов-носителей в настоящее время особый интерес вызывают магнитные оксиды железа (МОЖ) – магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Помимо того, что МОЖ широко распространены в окружающей среде и нетоксичны, они обладают таким уникальным свойством как ферромагнетизм, что облегчает их извлечение/регенерацию при концентрировании и разделении органических и неорганических веществ, при использовании в качестве подложки в гетерогенном катализе, при иммобилизации биологических молекул с целью создания магнитных маркеров и пр. Для более эффективного удерживания целевых компонентов поверхность МОЖ зачастую необходимо химически модифицировать закреплением дополнительных соединений, несущих различные функциональные группы, которые определяют свойства полученного поверхностно-модифицированного носителя [1–4]. Одним из новых подходов к функционализации поверхности различных оксидов, включая оксиды железа, является использование в качестве модификаторов соединений, содержащих фосфоновую группу $-\text{PO}(\text{OH})_2$, которая обладает высоким сродством к поверхности оксидов и может выступать в качестве хорошего “якоря” для модификатора [5–7]. В частно-

сти, если речь идет о применении МОЖ для разделения, извлечения, концентрирования ионов различных металлов, включая тяжелые (Hg(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II)), благородные (Ag(I), Au(III), Pt(II)), радиоактивные [2, 8–10], то большой интерес как потенциальные модификаторы могут представлять фосфоновые комплексы [11], которые наряду с $-\text{PO}(\text{OH})_2$ группами, содержат и другие функционально-активные центры, при одновременной координации которых с ионом металла, образуются устойчивые хелатные циклы. Такие комплексообразующие магнитные сорбенты могут иметь преимущества перед широко известными хелатирующими сорбентами на основе модифицированного диоксида кремния (этилендиамин- SiO_2 , аминокислота- SiO_2 , иминодиуксусная кислота- SiO_2 [6]) или комплексообразующими полимерными смолами [12]. В литературе имеются сведения по модификации оксидов железа, включая магнитные, фосфоновыми производными (алкилфосфоновые кислоты, амино/гидрокси/карбоксифосфоновые кислоты и др.) [5–7], однако, среди используемых модификаторов отсутствуют фосфоновые комплексы. В связи с этим, в настоящей работе были изучены оптимальные условия модифицирования поверхности магнетита и маггемита несколькими фосфоновыми комплексами (ФК)

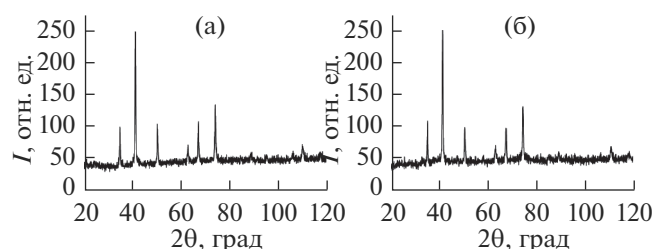


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма магнетита (а); маггемита (б).

и проведено исследование физико-химических свойств полученных носителей, включая сорбционные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые в работе препараты МОЖ были получены по методикам, описанным в литературе [13]. Синтез магнетита проводили путем неполного окисления соли Fe(II) в щелочной среде при 90°C ($3\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3 + 6\text{KOH} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{KNO}_2 + 24\text{H}_2\text{O} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$). Полученный осадок Fe_3O_4 черного цвета после многократного промывания дистиллированной водой сушили на воздухе при 75°C. Маггемит был получен из магнетита путем окисления на воздухе при 250°C в течение 2 ч ($4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), при этом цвет оксида менялся с черного на коричневый. Полученные сорбенты (в виде сухих порошков и суспензий) сильно притягиваются постоянным магнитом, что позволяет легко отделять их от водной фазы.

В работе использовали коммерческие препараты фосфоновых комплексонов (табл. 1) фирмы Zschimmer and Schwarz серии Cublen®: НТФ (АР 1), ОЭДФ (К 60), ЭДФ (Е 34135Р), ГЭИДФ (R 60), ФБТК (Р 50). Растворы комплексонов (0.05 моль/дм³) готовили путем растворения навески препаратов в дистиллированной воде с последующей стандартизацией методом потенциометрического титрования. Модифицирование поверхности МОЖ проводили путем обработки сорбентов раствором ФК (1 ммоль ФК/г сорбент) при выбранных значениях кислотности среды (рН 2–11), температуры (20, 55°C) и времени обработки (2, 24 ч). После модификации сорбент отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Содержание ФК на поверхности определяли по его остаточной концентрации в растворе спектрофотометрическим методом (реакция образования фосфорномолибденовой сини), после предварительного окисления комплексона персульфатом аммония. Эксперименты по десорбции ФК с поверхности МОЖ проводили путем обработки водным раствором с различными значениями рН (рН 2, 6, 11) в течение 24 ч.

Изучение кислотно-основных свойств МОЖ проводили рН-метрическим титрованием (ионномер И-160 МИ) суспензии (концентрация 1 г/дм³) стандартным раствором KOH при постоянной ионной силе раствора ($I = 0.1$ моль/дм³, KNO_3).

Сорбцию ионов металлов (Cu(II), Cd(II)) на МОЖ изучали в статическом режиме при 20°C при непрерывном встряхивании в течение 30 мин в присутствии фонового электролита (0.1 моль/дм³ KNO_3). Необходимую кислотность среды создавали растворами HNO_3 и KOH. Сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр (“синяя лента”), измеряли рН равновесного раствора и определяли в нем остаточную концентрацию ионов металлов. Остаточную концентрацию катионов Cu(II) и Cd(II) определяли методом анодной инверсионной вольтамперометрии с помощью универсального полярографа ПУ-1. При этом использовалась система из трех электродов: углесталловый (рабочий), платиновый (вспомогательный) и насыщенный хлорсеребряный (электрод сравнения). Вольтамперограммы снимались на фоне 0.05 моль/дм³ HCl с добавлением 10^{-4} моль/дм³ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ при следующих параметрах: потенциал накопления –0.8 В; время накопления 60 с; амплитуда развертки от –0.8 до 0.2 В; скорость развертки 50 мВ/с, потенциал регенерации 0.4 В; время регенерации 60 с.

Порошковые рентгенограммы МОЖ были получены на дифрактометре ДРОН-6 (FeK_α излучение, интервал углов рассеяния 20°–120° с шагом 0.05°). Удельная площадь поверхности МОЖ была определена на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M®. Термические характеристики сорбентов были получены на дериватографе Diamond TG/DTA (Perkin-Elmer) (воздушная атмосфера, интервал температур 50–1050°C, скорость нагрева 10°/мин). ИК-Фурье спектры образцов (в виде таблеток с KBr) регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ 2201 в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные дифрактограммы синтезированных МОЖ (рис. 1) хорошо согласуются с литературными данными [14] и указывают на изоструктурность магнетита и маггемита (структура шпинели). Средний размер сферических кристаллитов МОЖ был рассчитан по формуле Дебая–Шеррера: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$, где $K = 0.89$ (постоянная Шеррера); $\lambda = 0.19360$ нм (длина волны рентгеновского излучения); β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, в единицах 2θ); θ – угол дифракции. Полученное значение D одинаково для обоих МОЖ и составляет 30.2 (± 0.1) нм. Удельная площадь поверхности МОЖ, определенная методом

Таблица 1. Фосфорорганические комплексоны, используемые для модификации поверхности магнитных оксидов железа

Комплексон	Формула
1-Гидроксиэтилидендифосфовая кислота ОЭДФ, HEDP	$\begin{array}{c} \text{PO(OH)}_2 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{PO(OH)}_2 \end{array}$
N-Гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфовая) кислота ГЭИДФ, HEIDPH	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{PO(OH)}_2 \quad \text{PO(OH)}_2 \end{array}$
Нитрилтри(метиленфосфовая) кислота НТФ, NTMP	$\begin{array}{c} \text{(HO)}_2\text{OP} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{PO(OH)}_2 \quad \text{PO(OH)}_2 \end{array}$
Этилендиамин-N,N,N',N'-тетра-(метиленфосфовая) кислота ЭДФ, EDTMP	$\begin{array}{c} \text{(HO)}_2\text{OP} \quad \text{PO(OH)}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{N} \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{PO(OH)}_2 \quad \text{PO(OH)}_2 \end{array}$
2-Фосфобутан-1,2,4-три(карбоновая) кислота ФБТК, PBTC	$\begin{array}{c} \text{PO(OH)}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$

БЭТ составила: $S_{\text{уд}} = 36.8 (\pm 4.1) \text{ м}^2/\text{г}$ (магнетит) и $S_{\text{уд}} = 35.7 (\pm 3.3) \text{ м}^2/\text{г}$ (маггемит).

Для характеристики изменений, связанных с хемосорбцией на поверхности МОЖ фосфовых комплексонов, был использован метод ИК-спектроскопии. На ИК-спектрах МОЖ (рис. 2) присутствуют характерные полосы при 559 и 632 см^{-1} (маггемит) и при 580 см^{-1} (магнетит), обусловленные валентными колебаниями связи Fe–O [13], а также полосы при 3450 и 1633 см^{-1} (валентные и деформационные колебания O–H, соответственно, поверхностных OH-групп и молекул сорбированной воды). Небольшие “посторонние” пики при 1140 и 1020 см^{-1} связаны с хемосорбированными SO_4^{2-} -ионами, поскольку прекурсором синтеза МОЖ является FeSO_4 . На ИК-спектрах чистых препаратов ФК в области колебаний фосфоновой группы (900 – 1400 см^{-1}) присутствуют характеристические полосы, относящиеся к валентным колебаниям фосфорильной группы P=O (1112 см^{-1} (ОЭДФ), 1147 см^{-1} (НТФ)) и валентным колебаниям связи P–O (асимметричным и симметричным) PO_3^{2-} - и HPO_3^- -групп

(1024 и 931 см^{-1} (ОЭДФ); 1002 и 939 см^{-1} (НТФ)) [15]. В спектрах модифицированных МОЖ по сравнению с исходными образцами происходит значительное увеличение интенсивности поглощения в области колебаний фосфовых групп, что однозначно свидетельствует о закреплении модификатора на поверхности. Форма полосы поглощения поверхностно-закрепленной фосфоновой группы значительно отличается от того, что наблюдается для самих комплексонов, как это отмечалось и в работе [16]. При закреплении ФК на поверхности тонкая структура полосы становится значительно менее выраженной (по сравнению со свободными комплексоном), что указывает на присутствие в сорбированном состоянии более равноценных P–O связей.

Для изучения условий, при которых модификация поверхности МОЖ происходит наиболее эффективно, была исследована зависимость поверхностного содержания ФК от времени и температуры обработки, кислотности среды и природы комплексона-модификатора. Для количественной характеристики относительного содержания ФК на поверхности МОЖ проводили численное интегрирование ИК-полосы поглощения фосфо-

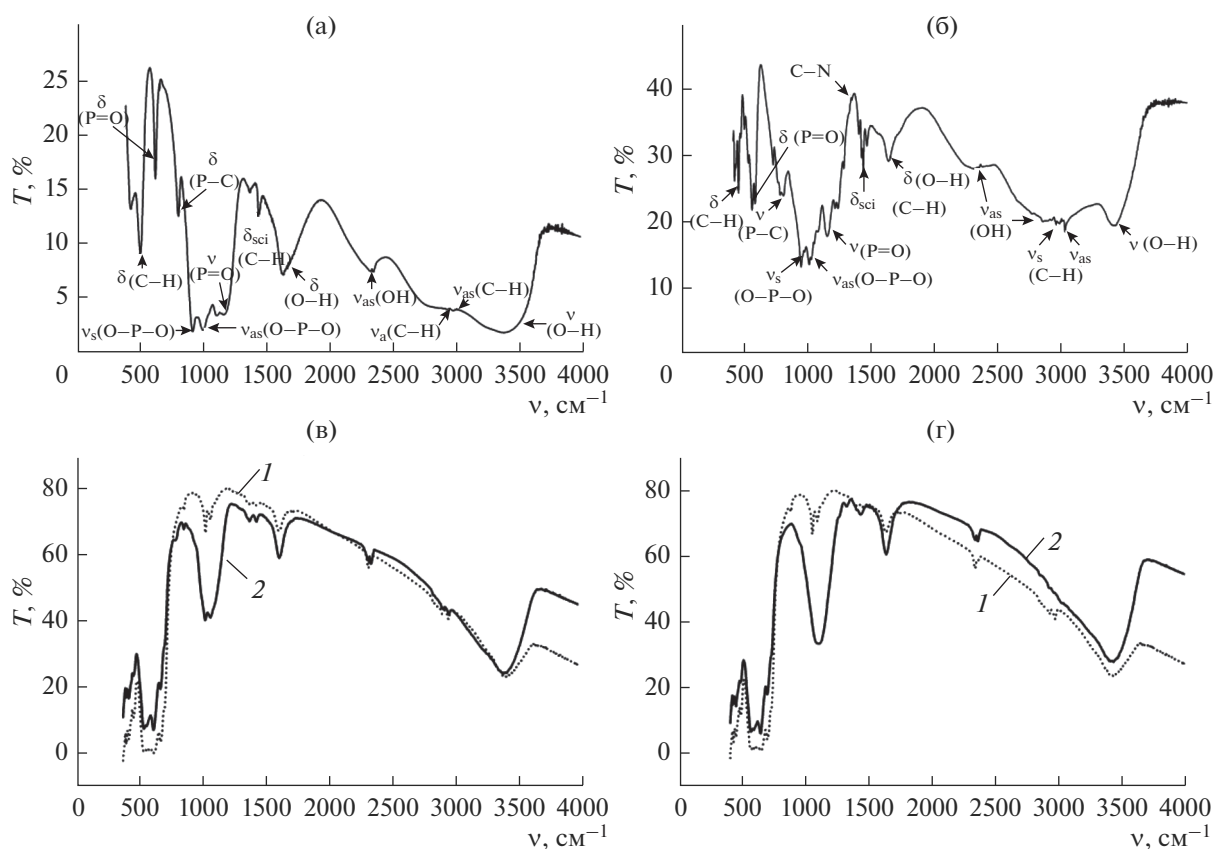


Рис. 2. ИК-спектры ОЭДФ (а); НТФ (б); маггемита (1) и ОЭДФ-маггемита (2) (в); маггемита (1) и НТФ-маггемита (2) (г).

новых групп в области от 900 до 1400 cm^{-1} . Полученное значение было далее отнесено к поглощению самого сорбента, определенное путем интегрирования в области 400–1000 cm^{-1} .

Было установлено, что при температуре модификации 20°C содержание ФК на поверхности очень незначительно, и увеличение времени мо-

дификации с 30 мин до 24 ч не приводит к его дальнейшему росту (рис. 3). С ростом температуры до 55°C наблюдается 5–7-кратное увеличение количества всех ФК на поверхности МОЖ. Сравнимая между собой результаты по содержанию закрепленных на поверхности различных фосфоновых комплексонов, следует иметь в виду неодинаковое количество в их составе фосфоновых групп (табл. 1). С учетом этого, ряд модифицирующей способности комплексонов выглядит следующим образом: НТФ \approx ОЭДФ \approx ГЭИДФ $>$ ЭДФТ $>$ ФБТК. Комплексоны, содержащие одну (ФБТК) и четыре (ЭДФТ) фосфоновые группы, значительно хуже связываются с поверхностью МОЖ, чем комплексоны, в составе которых имеется две (ОЭДФ, ГЭИДФ) или три (НТФ) фосфоновые группы. Таким образом, одной фосфоновой группы недостаточно для прочного связывания с поверхностью МОЖ, а низкая модифицирующая активность ЭДФТ, вероятно, связана со стерическим фактором – блокировкой части поверхности этой объемной молекулой. Действительно, как это было показано авторами [17], максимальная степень сорбции ФК на гетите уменьшается в ряду ОЭДФ $>$ НТФ $>$ ЭДФТ $>$ ДТДФ.

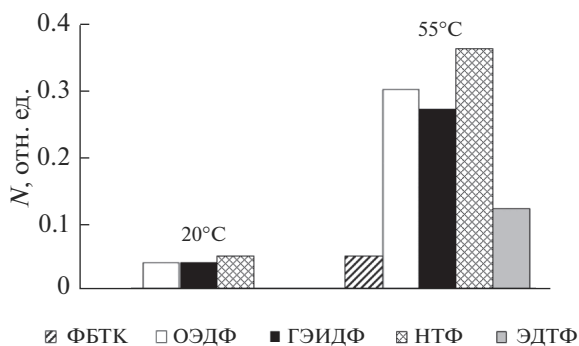


Рис. 3. Относительное содержание различных фосфоновых комплексонов на поверхности маггемита при температуре модификации 20 и 55°C. Время модификации 2 ч, pH 1.5–2.5.

Взаимодействие ФК (H_nL) с поверхностью оксидов является реакцией нуклеофильного замещения поверхностных OH -групп фосфоновыми по схеме: $\equiv FeOH + L^{n-} \leftrightarrow \equiv Fe-L^{1-n} + OH^-$. Протеканию этой реакции способствует увеличение кислотности среды, что было показано для других (гидр)оксидов железа (гетит α - $FeOOH$) [17]. Нами было также установлено, что с увеличением щелочности используемого для модификации раствора НТФ с pH 2 до pH 6–11 при прочих равных условиях, содержание комплексона на поверхности магнетита уменьшается в ~ 3 раза. Изучение стабильности покрытия при обработке модифицированного МОЖ (НТФ-магнетит/магнетит) щелочными водными растворами (pH 10–11) в течение 30 мин показывает, что количество ФК на поверхности уменьшается по сравнению с исходным на 5–10%, т.е. для модификации поверхности МОЖ и стабильности образующегося покрытия необходима среда с pH < 7.

Таким образом, для эффективной модификации МОЖ фосфоновыми комплексонами необходимы следующие оптимальные условия: температура 50–60°C, время модификации 2–6 ч; кислотность используемого для модификации раствора комплексона в диапазоне pH 2–3; соотношение комплексон/сорбент = 1 ммоль ФК/г; фосфоновый комплексон должен содержать в своем составе две или три фосфоновые группы.

Результаты термогравиметрического (ТГ) анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показывают значительные различия для исходного и модифицированного носителей (рис. 4). Уменьшение массы (на ~ 1 –2%) для немодифицированных МОЖ при температурах ниже 200°C связано с удалением слабосвязанной воды, а при температурах 200–300°C с удалением структурной воды (эндо-пики при 250–290°C). Для магнетита в диапазоне температур 300–500°C расположена серия малоинтенсивных экзотермических пиков, сопровождающаяся лишь незначительной потерей массы, что может свидетельствовать об окислении магнетита до маггемита $4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\gamma-Fe_2O_3$ (пик 380°C) и фазовом переходе маггемит $\gamma-Fe_2O_3 \rightarrow$ гематит $\alpha-Fe_2O_3$ (пик 490°C). Интенсивный экзо-эффект с максимумом при 620°C связан с завершением фазового перехода маггемит \rightarrow гематит, а также формированием гематита из остаточного магнетита, не перешедшего ранее в маггемит. В случае с маггемитом фазовый переход маггемит \rightarrow гематит происходит в температурном интервале 300–700°C (интенсивный экзо-пик при 630°C). Общая потеря массы при нагревании до 1000°C составляет $\sim 8\%$ (магнетит) и $\sim 5\%$ (маггемит). Для модифицированных МОЖ потеря массы в диапазоне температур 200–600°C на 3–6% больше, чем для немодифицированных. Наблюдаемые интенсивные экзо-эффекты при этих температурах (максимумы при 283, 310°C) свидетельствуют о термодеструкции фосфоновых комплексонов с образованием различных про-

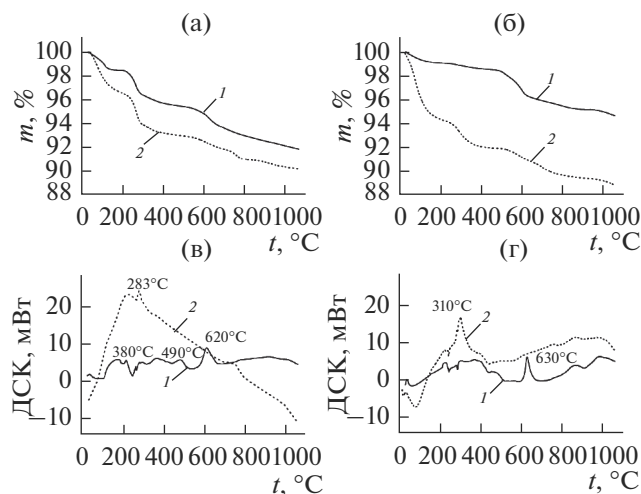


Рис. 4. Кривые термогравиметрического анализа (а, б) и дифференциальной сканирующей калориметрии (в, г) для магнетита (1) и ОЭДФ-магнетита (2) (а, в); для маггемита (1) и НТФ-маггемита (2) (б, г).

дуктов (амино-, иминофосфоновые кислоты, фосфорная и фосфористая кислоты) [11]. Оценка содержания ФК на поверхности по данным ТГ соответствует 0.1–0.2 ммоль/г, что хорошо согласуется с данными, полученными на основании спектрофотометрического определения остаточного содержания ФК в растворах после модификации.

Закрепление ОЭДФ и НТФ на МОЖ приводит к изменению кислотно-основных свойств поверхности, что отражается на кривых титрования суспензии сорбентов раствором щелочи (рис. 5). Кривая титрования немодифицированного магнетита/маггемита свидетельствует о наличии на их поверхности достаточно сильных кислотных центров, в роли которых выступают протонированные гидроксо-группы $\equiv FeOH_2^+$, образующиеся в ходе гидратации поверхности этого оксида. Рассчитанные в рамках неэлектростатической модели теории поверхностного комплексобразования ступенчатые константы диссоциации этих групп для магнетита ($\equiv FeOH_2^+ \leftrightarrow \equiv FeOH + H^+$, $pK_{a1} = 5.5 \pm 0.1$; $\equiv FeOH \leftrightarrow \equiv FeO^- + H^+$, $pK_{a2} = 9.8 \pm 0.1$), а также точки нулевого заряда поверхности ($pH_{ТНЗ} = 7.7 \pm 0.2$) находятся в пределах значений, приводимых для магнетита в литературе [13]. Кривые титрования модифицированных МОЖ значительно отличаются от кривых титрования исходных сорбентов (рис. 5), что однозначно указывает на появление на поверхности новых кислотно-основных центров. По сравнению с растворами, где ОЭДФ является четырехосновной (H_4L), а НТФ шестиосновной (H_6L) кислотами [11], основность поверхностно-закрепленных комплексонов уменьшается, что связано с участием их фосфоновых групп во взаимодействии с поверхно-

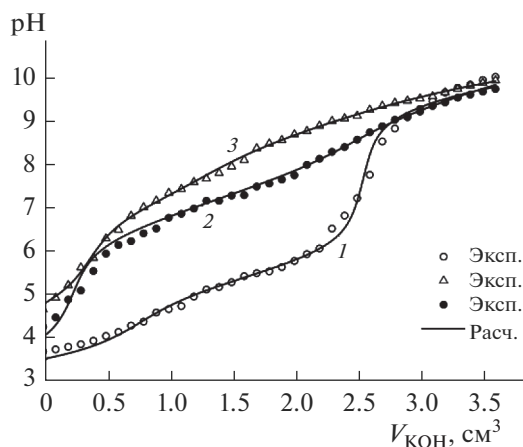


Рис. 5. Кривые кислотно-основного титрования магнетита (1); ОЭДФ-магнетита (2); НТФ-магнетита (3). $C_{\text{МОЖ}} = 1 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{КОН}} = 0.01 \text{ моль/дм}^3$.

стью. Полученные кривые титрования могут быть удовлетворительно описаны моделью, включающей наличие на поверхности кислотных центров $\equiv\text{Fe-LH}_3$ (ОЭДФ-магнетит: $\text{pK}_{\text{a}1} = 6.6 \pm 0.2$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.7 \pm 0.1$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 9.3 \pm 0.1$) и $\equiv\text{Fe-LH}_5$ (НТФ-магнетит: $\text{pK}_{\text{a}1} = 4.5 \pm 0.3$; $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.1 \pm 0.2$; $\text{pK}_{\text{a}3} = 8.5 \pm 0.2$; $\text{pK}_{\text{a}4} = 9.5 \pm 0.1$; $\text{pK}_{\text{a}5} = 10.4 \pm 0.1$).

Таким образом, на основании совокупности полученных данных можно сделать предположение о механизме закрепления фосфоновых комплексонов на поверхности МОЖ. По данным многочисленных исследований [7] связывание фосфоновых групп с поверхностью различных (гидр)оксидов металлов может происходить в результате моно-, би- или тридентатной координации фосфоновой группы. При этом взаимодействие может осуществляться с одним, двумя или даже тремя атомами металла (моно- би-, триядерные комплексы, соответственно). В случае полифосфоновых производных, к числу которых относятся фосфоновые комплексоны (ОЭДФ, НТФ, ЭДФ, ДТФ), предполагаемый механизм связывания с поверхностью (гидр)оксидов железа и алюминия заключается в координации только одной из фосфоновых групп с образованием мономерных монодентатных комплексов [16–18]. С учетом установленной нами основности поверхностно-закрепленных комплексонов, можно также допустить, что с поверхностью МОЖ связывается только одна фосфоновая группа ОЭДФ и НТФ (рис. 6а, 6б), а незадействованные в связывании с поверхностью группы ФК являются новыми функционально-активными центрами, которые могут участвовать в координации ионов различных металлов.

Изучение сорбции ионов металлов (Cu(II), Cd(II)) исходными и НТФ-модифицированными МОЖ в зависимости от кислотности среды (рис. 7) показало, что с увеличением pH степень извлече-

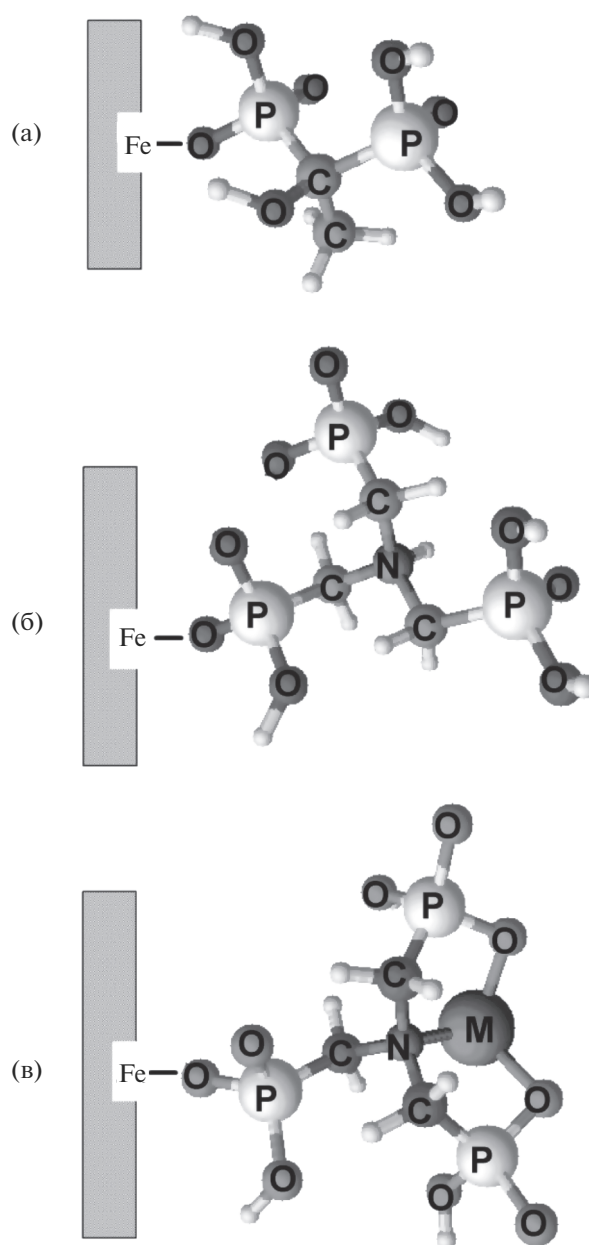


Рис. 6. Схемы связывания ОЭДФ (а) и НТФ (б) с поверхностью магнитных оксидов железа; катиона металла НТФ-модифицированными магнитными оксидами железа (в).

ния, представленная как коэффициент распределения ионов D , значительно увеличивается, достигая значений порядка $5 \times 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Причем, для модифицированных сорбентов в кислой среде значения D в 5–10 раз выше по сравнению с исходными сорбентами. Кислотность среды, при которой наблюдается увеличение сорбции катионов на НТФ-модифицированных сорбентах соответствует областям pH + комплексообразования Cu(II) и Cd(II) с НТФ в водных растворах (ком-

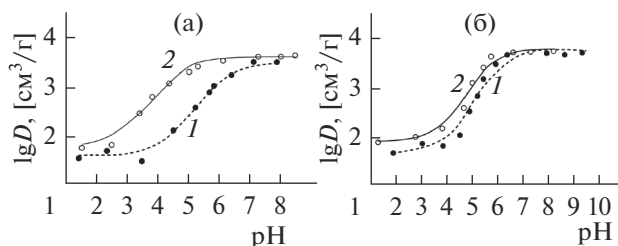


Рис. 7. Влияние кислотности среды на коэффициент распределения ионов Cd(II) для магнетита (1) и НТФ-магнетита (2) (а); ионов Cu(II) для магнетита (1) и НТФ-магнетита (2) (б).

плексы MH_nL^{n-4} ($n = 1-4$) при pH 3–8, комплекс ML_4^- при pH 8–12 [11, 19]). Это позволяет предположить, что связывание катионов металлов с НТФ-модифицированными оксидами железа происходит аналогично процессу в растворах – в результате координирования катиона металла фосфоновыми группами, не участвующими в связывании с поверхностью, и атомом азота с образованием двух устойчивых пятичленных циклов (рис. 6в). Таким образом, привитые к поверхности фосфоновые комплексоны действуют как гетерогенизированные комплексообразующие реагенты, эффективно извлекающие катионы металлов из водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о высоком сродстве фосфоновых комплексонов к поверхности магнитных оксидов железа, благодаря хорошим якорным свойствам фосфоновых групп по отношению ко многим оксидным поверхностям. В оптимальных условиях модифицирования, установленных в ходе настоящей работы, максимальная плотность прививки фосфоновых комплексонов составляет 0.1–0.2 ммоль/г или 1.6–3.2 групп/нм², что можно сопоставить с числом ОН-групп на поверхности МОЖ (в среднем 5 групп/нм² [13]). Наибольшее количество связанного комплексона достигается при наличии в его составе двух или трех фосфоновых групп. В результате модификации фосфоновыми комплексоны на поверхности МОЖ появляются новые функциональные группы, входящие в состав комплексона и свободные от связывания с поверхностью ($-PO(OH)_2$, $-COOH$, $-OH$, третичный атом N), которые изменяют кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности. Полученные модифицированные носители, как и комплексоны в растворе, прежде всего проявляют свойства комплексообразующих материалов по отношению к ионам различных металлов. В этом плане они дополняют такие известные

комплексообразующие носители как химически модифицированные кремнеземы и комплексообразующие иониты. Помимо связывания ионов металлов, полученные сорбенты могут быть перспективны и для закрепления органических молекул, включая биологически важные. Недостатками модифицированных фосфоновыми комплексоны МОЖ являются относительно невысокая плотность прививки, что присуще всем оксидным носителям, и неустойчивость модифицирующего слоя в условиях щелочной среды. Важным преимуществом полученных модифицированных носителей является наличие у них сильных магнитных свойств, что является определяющим фактором для всех разнообразных направлений практического использования МОЖ, включая сорбционное извлечение, разделение, концентрирование ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu W., He Q., Jiang Ch. // *Nanoscale Res. Lett.* 2008. № 3. P. 397.
2. Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. // *J. Iran Chem. Soc.* 2010. V. 7. P. 1.
3. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. P. 182.
4. Mohapatra M., Anand S. // *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2010. V. 2. № 8. P. 127.
5. Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 6. С. 604.
6. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
7. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 3777.
8. Hua M., Zhang S., Pan B. et al. // *J. Hazard. Mat.* 2012. V. 211–212. P. 317.
9. Tang S., Lo I. // *Water Res.* 2013. V. 47. P. 2613.
10. Neyaz N., Siddiqui W.A., Nair K.K. // *Int. J. Environ. Sci.* 2014. V. 4. № 4. P. 472.
11. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
12. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
13. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides.* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. 694 p.
14. Crystallography Open Database. URL: <http://www.crystallography.net/cod/>.
15. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M.J. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2008. V. 70. P. 270.
16. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M.J. et al. // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2010. V. 75. P. 1283.
17. Nowack B., Stone A.T. // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. V. 214. P. 20.
18. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Корнев В.И. // *Журн. неорган. химии.* 2017. Т. 62. № 2. С. 155.
19. Academic Software. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database, data version 4.74). URL: <http://www.acadsoft.co.uk/>.