

Синтез и исследование магнитных композитных наносорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов

**Т.В. Шакиева, У.Н. Джаткамбаева,
Б.Т. Досумова*, Л.Р. Сасыкова,
А.Т. Қонысбаев**

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: dossumova63@mail.ru

В работе представлены результаты разработки магнитных композитных наносорбентов на основе оксида железа и гуминовых кислот (ГК) для удаления ионов тяжелых металлов из водных сред. Нанокompозиты получали методом химического соосаждения с последующей модификацией поверхности гуминовыми кислотами в вихревом электромагнитном поле. Фазовый состав, структура, морфология и физико-химические свойства синтезированных материалов исследованы методами рентгенофазового анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии (FTIR), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и магнитометрии. Сорбционные свойства полученных материалов оценивали методом атомно-абсорбционной спектрометрии по степени извлечения ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов. Установлено, что модификация поверхности оксида железа гуминовыми кислотами способствует формированию функционализированной поверхности, обеспечивающей взаимодействие с ионами металлов. Сочетание сорбционных центров гуминовой матрицы с магнитными свойствами оксида железа обеспечивает эффективное удаление сорбента из очищаемой среды с использованием внешнего магнитного поля. Научная значимость работы заключается в установлении взаимосвязи между составом и поверхностными характеристиками магнитных композитов и их сорбционной эффективностью. Разработанные материалы могут быть использованы в качестве перспективных сорбентов для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: магнитные наносорбенты; оксид железа; гуминовые кислоты; композитные материалы; вихревое электромагнитное поле; сорбция; тяжелые металлы; очистка воды.

Synthesis and study of magnetic composite nanosorbents for the removal of heavy metal ions from aqueous solutions

**T.V. Shakiyeva, U.N. Dzhatkambaeva,
B.T. Dossumova*, L.R. Sassykova,
A.T. Konysbayev**

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: dossumova63@mail.ru

This study presents the development of magnetic composite nanosorbents based on iron oxide and humic acids (HA) for the removal of heavy metal ions from aqueous media. The nanocomposites were synthesized by chemical co-precipitation followed by surface modification with humic acids in a vortex electromagnetic field. The phase composition, structure, morphology, and physicochemical properties of the synthesized materials were investigated using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and magnetometry. The sorption properties of the obtained materials were assessed using atomic absorption spectrometry based on the degree of extraction of heavy metal ions from model aqueous solutions. It was established that modification of the iron oxide surface with humic acids promotes the formation of a functionalized surface capable of interacting with metal ions. The combination of sorption sites provided by the humic matrix with the magnetic properties of iron oxide enables efficient separation of the sorbent from the treated medium using an external magnetic field. The scientific significance of the study lies in establishing the relationship between the composition and surface characteristics of the magnetic composites and their sorption efficiency. The developed materials can be considered promising sorbents for the treatment of natural and wastewater contaminated with heavy metal ions.

Keywords: magnetic nanosorbents; iron oxide; humic acids; composite materials; vortex electromagnetic field; sorption; heavy metals; water treatment.

Сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын кетіруге арналған магниттік композиттік наносорбенттерді синтездеу және зерттеу

**Т.В. Шакиева, У.Н. Джаткамбаева,
Б.Т. Досумова*, Л.Р. Сасыкова,
А.Т. Қонысбаев**

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: dossumova63@mail.ru

Жұмыста су орталарынан ауыр металдар иондарын жоюға арналған темір оксиді мен гумин қышқылдары (ГК) негізіндегі магниттік композиттік наносорбенттерді әзірлеу нәтижелері ұсынылған. Нанокompозиттер химиялық бірге тұндыру әдісімен синтезделіп, кейін беткі қабаты құйынды электромагниттік өрісте гумин қышқылдарымен модификацияланды. Синтезделген материалдардың фазалық құрамы, құрылымы, морфологиясы және физика-химиялық қасиеттері рентгендік фазалық талдау (XRD), инфрақызыл спектроскопия (FTIR), сканерлеуші электрондық микроскопия (SEM) және магнитометрия әдістерімен зерттелді. Алынған материалдардың сорбциялық қасиеттері модельдік сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын алу дәрежесіне негізделген атомдық абсорбциялық спектрометрияны қолдану арқылы бағаланды. Темір оксидінің беткі қабатын гумин қышқылдарымен модификациялау металл иондарымен өзара әрекеттесуді қамтамасыз ететін функционалдық топтары бар беткі қабаттың қалыптасуына ықпал ететіні анықталды. Гумин матрицасының сорбциялық орталықтары мен темір оксидінің магниттік қасиеттерінің үйлесуі сорбентті тазартылатын ортадан сыртқы магнит өрісінің көмегімен тиімді бөлуге мүмкіндік береді. Зерттеудің ғылыми маңыздылығы магниттік композиттердің құрамы мен беткі сипаттамалары және олардың сорбциялық тиімділігі арасындағы өзара байланысты анықтаумен сипатталады. Әзірленген материалдар табиғи және ағынды суларды ауыр металдар иондарынан тазартуға арналған перспективалы сорбенттер ретінде қолданылуы мүмкін.

Түйін сөздер: магниттік наносорбенттер; темір оксиді; гумин қышқылдары; композиттік материалдар; құйынды электромагниттік өріс; сорбция; ауыр металдар; суды тазарту.



Статья (Article)

Синтез и исследование магнитных композитных наносорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов

Т.В. Шакиева , У.Н. Джаткамбаева , Б.Т. Досумова* , Л.Р. Сасыкова , А.Т. Қонысбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы 050040, Казахстан

*E-mail: dossumova63@mail.ru

1. Введение

Загрязнение сточных вод тяжёлыми металлами представляет собой одну из наиболее серьёзных экологических проблем современности. В связи с постоянным ужесточением природоохранных требований разработан и активно применяется широкий спектр методов очистки сточных вод, включая химическое осаждение, коагуляцию–флокуляцию, флотацию, ионообменные процессы и мембранные технологии, обеспечивающие эффективное удаление ионов тяжёлых металлов [1-3]. В отличие от большинства органических загрязнителей, тяжелые металлы не подвергаются биологическому разложению, способны накапливаться в водных экосистемах и живых организмах, вызывая токсическое, мутагенное и канцерогенное воздействие. Основными источниками поступления ионов свинца, кадмия, меди, хрома, никеля и ртути в окружающую среду являются предприятия горнодобывающей, металлургической, химической, машиностроительной и гальванической промышленности. В связи с ужесточением экологических требований к качеству питьевой и сточной воды разработка высокоэффективных методов удаления тяжелых металлов приобретает особую актуальность. В настоящее время для извлечения ионов тяжелых металлов применяются различные адсорбционные материалы, включая цеолиты, мезопористые кремнеземы, биополимеры, природную биомассу и композиционные сорбенты [4-7]. Однако многие из них характеризуются ограниченной сорбционной емкостью, недостаточной селективностью, сложностью регенерации и отделения после процесса очистки. В связи с этим особое внимание исследователей привлекают магнитные наносорбенты,

сочетающие высокую удельную поверхность, развитую реакционноспособную поверхность и возможность быстрого извлечения из очищаемой среды с использованием внешнего магнитного поля, что значительно упрощает технологический процесс и обеспечивает возможность повторного применения материала. Такие материалы находят широкое применение в биомедицине, материаловедении, аналитической химии, оптике и технологиях очистки окружающей среды. Современные обзоры подтверждают рост интереса к магнитным композитным наносорбентам для очистки воды и удаления тяжелых металлов. [8-10]. Однако практическое применение наночастиц Fe_3O_4 ограничено их склонностью к агрегации и окислению, что приводит к ухудшению сорбционных и магнитных свойств. Для повышения устойчивости и эффективности магнитные наночастицы модифицируют полимерными соединениями, в том числе гуминовыми кислотами, представляющими собой природные высокомолекулярные полиэлектролиты [11-13]. Их молекулярная структура содержит карбоксильные, фенольные, гидроксильные и карбонильные функциональные группы, способные образовывать прочные комплексные соединения с ионами тяжелых металлов. Использование гуминовых кислот в качестве полимерной матрицы повышает коллоидную устойчивость магнитных наночастиц, предотвращает их агрегацию и увеличивает количество активных сорбционных центров. В результате формируются магнитные композитные наносорбенты, характеризующиеся высокой сорбционной емкостью, селективностью и возможностью быстрого отделения из водной среды с помощью внешнего магнитного поля.

Received 26 Aug 2026; Received in revised form 15 Sep 2026; Accepted 30 Sep 2026; Available online 30 Sep 2026.

© 2026 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Несмотря на большое количество исследований [14-18] посвященных синтезу магнитных наноматериалов и их поверхностной функционализации, взаимосвязь между условиями получения магнитных композитных наносорбентов, особенностями формирования гуминовой оболочки, структурой поверхности и сорбционными свойствами изучена недостаточно. Особую актуальность представляет установление закономерностей, определяющих влияние структуры и состава магнитных композитов на эффективность удаления ионов тяжелых металлов.

Целью настоящего исследования является разработка магнитных композитных наносорбентов на основе оксида железа, синтезированных методом химического соосаждения в присутствии внешнего магнитного поля и модифицированных гуминовыми кислотами. В работе исследовано влияние поверхностной модификации гуминовыми кислотами на фазовый состав, морфологию, термическую стабильность и магнитные свойства полученных композитов. Формирование и структурно-функциональные особенности синтезированных материалов подтверждены комплексом современных физико-химических методов анализа. Полученные результаты направлены на оценку перспективности разработанных магнитных композитов в качестве сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов.

2. Эксперимент

2.1 Материалы и методы

Для синтеза магнитных композитных наносорбентов использовали хлорид железа(III) гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), сульфат железа(II) гептагидрат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) и водный раствор гидроксида аммония (NH_4OH , 25 %, ч.д.а.), применяемый в качестве осадителя. В качестве полимерного модификатора использовали гуминовую кислоту (Humic acid, $\geq 99\%$, CAS 1415-93-6, кат. № H742187, Macklin Biochemical Co., Ltd., Shanghai, China). Элементный состав ГК был следующим (%): C, 47,92; H, 2,34; N, 0,94; и O, 48,4. Реагент использовали без дополнительной очистки. Характеристики исходного реагента были дополнительно исследованы методами FTIR, элементного анализа (CHNS) и термогравиметрического анализа (ТГА), что позволило оценить содержание функциональных групп, элементный состав и термическую стабильность материала. Для приготовления растворов применяли деионизованную воду.

В качестве модельных загрязняющих веществ использовали водные растворы ионов тяжелых металлов, приготовленные из солей аналитической чистоты. Для регулирования кислотности растворов применяли растворы гидроксида натрия (NaOH) и соляной кислоты (HCl) аналитической чистоты.

2.2 Синтез магнитных композитных наносорбентов

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 синтезировали методом химического соосаждения солей Fe^{3+} и Fe^{2+} в

молярном соотношении 2:1 в щелочной среде. В качестве прекурсоров использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, растворенные в деионизованной воде. Осаждение проводили при непрерывном перемешивании путем постепенного добавления раствора NH_4OH до достижения pH 10 при температуре 70°C. Полученный осадок выдерживали при постоянном перемешивании, после чего многократно промывали деионизованной водой до нейтрального значения pH и отделяли с использованием постоянного магнита.

Для получения магнитного композитного сорбента поверхность синтезированных частиц Fe_3O_4 модифицировали гуминовой кислотой. Для получения композитов к Fe_3O_4 вводили гуминовую кислоту в количестве 10 и 30 мас.% относительно массы Fe_3O_4 . Для образца Fe_3O_4 /ГК-10% массовое соотношение Fe_3O_4 :ГК составляло 10:1. Обозначения Fe_3O_4 /ГК-10% и Fe_3O_4 /ГК-30% далее соответствуют количеству ГК, введённому относительно массы Fe_3O_4 .

Для последующего исследования структурных и сорбционных характеристик был выбран образец Fe_3O_4 /ГК-10%, поскольку при данном содержании модификатора обеспечивается присутствие гуминовой кислоты в составе композита при сохранении выраженных магнитных свойств материала, обеспечивающих возможность его отделения из водной среды под действием внешнего магнитного поля. Необходимое количество гуминовой кислоты предварительно растворяли в щелочной среде, после чего смешивали с суспензией магнитных наночастиц и модифицировали на вихревом электромагнитном гомогенизаторе ВЭГ-80 (вихревой электромагнитный гомогенизатор). Обработку проводили в вихревом электромагнитном поле при магнитной индукции 0,05-0,1 Тл, частоте 10-20 кГц и продолжительности воздействия 5-10 мин. Указанные параметры соответствовали рабочим режимам используемой установки и были выбраны с учётом её технических характеристик. Полученный композит Fe_3O_4 /ГК отделяли магнитной сепарацией, промывали деионизованной водой и сушили при 60°C до постоянной массы.

2.3 Методы исследования

Рентгенодифракционный анализ (XRD) проводили на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku Corporation, Япония) с использованием $\text{Co K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,78900 \text{ \AA}$) при напряжении 40 кВ и токе 15 мА. Условия проведения измерений: диапазон 2θ от 3° до 100°, скорость сканирования 2°/мин и шаг 0,01°. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Vertex 70v (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000-500 cm^{-1} с использованием приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) PIKE MIRacle ATR с кристаллом германия. Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на настольном сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM4000 Plus (Hitachi High-

Tech, Япония). Элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с использованием системы Bruker QUANTAX 75 (Bruker, Германия). ТГА образцов проводили на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) в диапазоне температур 28-900 °С при скорости нагрева 20 °С/мин. Остаточные концентрации ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра AAS-6200 (Shimadzu Corporation, Япония).

2.4 Исследование сорбционных свойств

Сорбционные свойства магнитного композитного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ исследовали в статических условиях. Модельные растворы готовили с номинальной концентрацией ионов Fe(II) и Cu(II) 50 мг/л. Фактическую начальную концентрацию C_0 каждого раствора определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. При расчёте степени извлечения (R) и сорбционной ёмкости (q) использовали экспериментально определённые значения C_0 , а не номинальную концентрацию раствора. Эксперименты с Fe(II) и Cu(II) проводили отдельно с использованием индивидуальных модельных растворов соответствующих ионов. В конические колбы, содержащие 100 мл модельного раствора Fe(II) или Cu(II) с начальной концентрацией соответствующего иона 50 мг/л, вносили 0,1 г сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$, что соответствовало дозировке 1,0 г/л. Значение pH раствора регулировали в исследуемом диапазоне с использованием растворов HNO_3 и NaOH . Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре (23-25°C) и продолжительности контакта 30-180 мин.

После завершения сорбции магнитный композит отделяли от раствора с помощью постоянного магнита, после чего остаточную концентрацию ионов Fe(II) или Cu(II) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS).

Степень извлечения ионов металла ($R, \%$) и сорбционную ёмкость ($q, \text{мг/г}$) рассчитывали по уравнениям:

$$R\% = (C_0 - C_s) / C_0 \cdot 100\% \quad (1)$$

$$q = (C_0 - C_s) V / m \quad (2)$$

где C_0 (мг/л) – фактическая начальная концентрация ионов металла, определённая методом AAS, мг/л; C_s (мг/л) – концентрация после сорбции; V (л) – объём раствора; m (г) – масса $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$.

Эксперименты проводили в трех независимых повторностях ($n = 3$). Сорбционную ёмкость и степень извлечения рассчитывали по разности начальной и равновесной концентраций. Результаты представлены в виде среднего значения $\pm$ стандартное отклонение ($M \pm SD$). Планки погрешностей на графиках соответствуют стандартному отклонению.

3. Результаты и обсуждение

3.1 Структура нанокompозита

Фазовый состав синтезированных композитов исследовали методом рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ представлены на рисунке 1. На представленной рентгенодифракционной (XRD) кривой образцов (рисунок 1) наблюдаемые рефлексы соответствуют структуре шпинельного типа, характерной для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Наиболее интенсивный пик наблюдается при $2\theta \approx 35,5^\circ$, что соответствует основной кристаллографической плоскости (311) железооксидной фазы со структурой шпинельного типа.

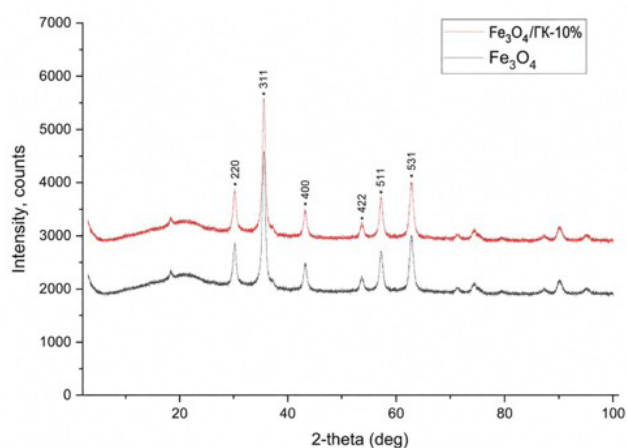


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактометрия исходного магнетита (Fe_3O_4) и композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ (10 мас.%)

Отсутствие характерных дифракционных максимумов гуминовой кислоты объясняется её преимущественно аморфной структурой и низким содержанием в композите. После модификации гуминовыми кислотами положение основных рефлексов практически не изменяется, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры железооксидной фазы. Размер областей когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Шеррера по наиболее интенсивным рефлексам, составил $12,5 \pm 0,2$ нм для исходного магнетита и $10,8 \pm 0,5$ нм для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$. Незначительное уменьшение размера кристаллитов после функционализации указывает на ингибирующее влияние гуминовых кислот на рост кристаллов в процессе соосаждения.

В таблице 1 приведены пиковые значения и средний размер кристаллитов рассчитанных по формуле Дебая-Шеррера.

Обнаружение углерода по данным элементного анализа композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ (рисунок 3) подтверждает присутствие органического компонента в составе материала и согласуется с данными ИК-спектроскопии

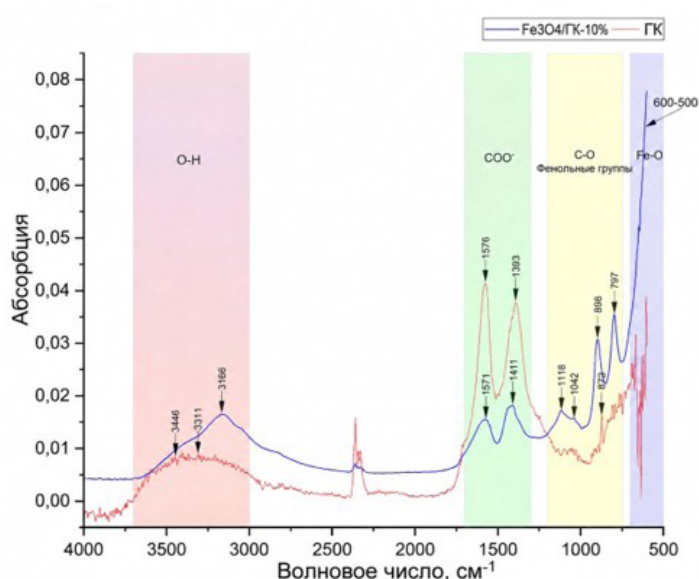


Рисунок 2 – ИК-спектры гуминовой кислоты и модифицированного магнетита

Таблица 1 – Пиковые значения и средний размер кристаллитов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$, полученного с применением вихревого электромагнитного поля

hkl	2θ , ° (Fe_3O_4)	D, нм (Fe_3O_4)	2θ , ° ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$)	D, нм ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$)
(220)	30,19	12,55	30,22	10,96
(311)	35,56	12,62	35,55	10,49
(400)	43,24	12,66	43,27	12,33
(422)	≈53,6	12,41	≈53,6	10,47
(511)	57,11	12,68	57,18	10,70
(440)	62,81	12,38	62,88	10,35

(рисунок 2), свидетельствующими о модификации поверхности железооксидных частиц гуминовой кислотой. На рис. 2 представлены спектры Фурье-преобразовательной инфракрасной спектроскопии синтезированных магнитных композитов в диапазоне 500-4000 см^{-1} , используемые для оценки структурных характеристик, функциональных групп и химической связи. В спектре гуминовой кислоты наблюдается широкая полоса поглощения в области 3446 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям гидроксильных групп ($-\text{OH}$). Полосы при 1576 и 1393 см^{-1} относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксилатных групп ($-\text{COO}^-$), а полоса около 898 см^{-1} обусловлена колебаниями ароматических структур гуминовой кислоты.

В области отпечатков пальцев ниже 700 см^{-1} соответствующая колебанию растяжения $\text{Fe}-\text{O}$, подтверждает присутствие магнетита. Наличие данной полосы наряду с сохранением характеристических полос гуминовой кислоты подтверждает присутствие обоих

компонентов в составе $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$. Полосы поглощения при 1571 и 1411 см^{-1} , соответствующие колебаниям карбоксилатных групп, и изменение их положения по сравнению со спектром исходной ГК могут свидетельствовать об участии карбоксилатных групп во взаимодействии с железооксидной фазой. Дополнительные полосы при 1118 и 1042 см^{-1} соответствуют колебаниям связей $\text{C}-\text{O}$ кислородсодержащих функциональных групп. После модификации магнетита гуминовой кислотой в спектре композита сохраняется широкая полоса в области 3166-3346 см^{-1} , обусловленная гидроксильными группами и адсорбированной водой.

В области 2300-2400 см^{-1} в спектре исходной гуминовой кислоты наблюдается слабый узкий сигнал. С учётом его положения и отсутствия выраженных изменений в спектре композита данная полоса не рассматривалась как диагностический признак взаимодействия гуминовой кислоты с поверхностью железооксидной фазы и может быть связана с поглощением атмосферного CO_2 в оптическом тракте прибора.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии подтверждают присутствие гуминовой кислоты в составе композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ и указывают на возможное участие её кислородсодержащих функциональных групп во взаимодействии с железооксидной фазой.

Морфология композитного материала $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ исследована методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 3). СЭМ-изображения показывают, что образец характеризуется неоднородной структурой, представленной крупными агломератами неправильной формы, поверхность которых покрыта мелкодисперсными частицами. Размер наблюдаемых агломератов достигает десятков и сотен микрометров, что может быть обусловлено склонностью магнитных частиц к агрегации вследствие магнитного взаимодействия и высокой поверхностной энергии. При этом размер агломератов, определяемый по СЭМ-изображениям, не следует отождествлять с размером отдельных кристаллитов магнитной фазы. По данным XRD средний размер кристаллитов составляет 10,7 нм, что свидетельствует о формировании наноразмерной кристаллической фазы, объединённой в более крупные вторичные агрегаты и агломераты.

Следует отметить, что размер кристаллитов, определённый по данным XRD, характеризует области когерентного рассеяния и не соответствует непосредственно размеру отдельных частиц или их размеру в водной суспензии.

На поверхности крупных агломератов наблюдаются более мелкие частицы, формирующие неоднородную

морфологию композитного материала. Количественный анализ распределения частиц по размерам в настоящей работе не проводился, поэтому СЭМ-данные используются преимущественно для качественной характеристики морфологии образца.

Элементное картирование подтверждает присутствие основных элементов композита — Fe, O и C, а также небольших количеств Na, Ca, Al, Si и Cl. Основной вклад углерода обусловлен гуминовой кислотой, тогда как железо и кислород относятся к кристаллической фазе Fe_3O_4 . Равномерное распределение железа и кислорода по поверхности образца свидетельствует об успешном формировании композитного материала и хорошем распределении магнитной фазы в органической матрице.

На рисунке 4 представлены TG-кривые образцов Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-30\%}$ и исходной гуминовой кислоты (ГК), зарегистрированные в атмосфере азота при скорости нагрева 20 °С/мин в диапазоне температур 28–900 °С. Все образцы характеризуются многостадийной потерей массы. Остаточная масса при 900 °С составляет 91.89, 85.55, 65.57 и 49.04 % для Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-30\%}$ и исходной ГК соответственно. Высокая остаточная масса композитов обусловлена наличием термостабильной неорганической фазы Fe_3O_4 , тогда как снижение остаточной массы с увеличением содержания гуминовой кислоты отражает возрастание доли органической составляющей в композите. Наиболее интенсивная потеря массы наблюдается в области до 150 °С и обусловлена удалением физически адсорбированной и слабосвязанной воды.

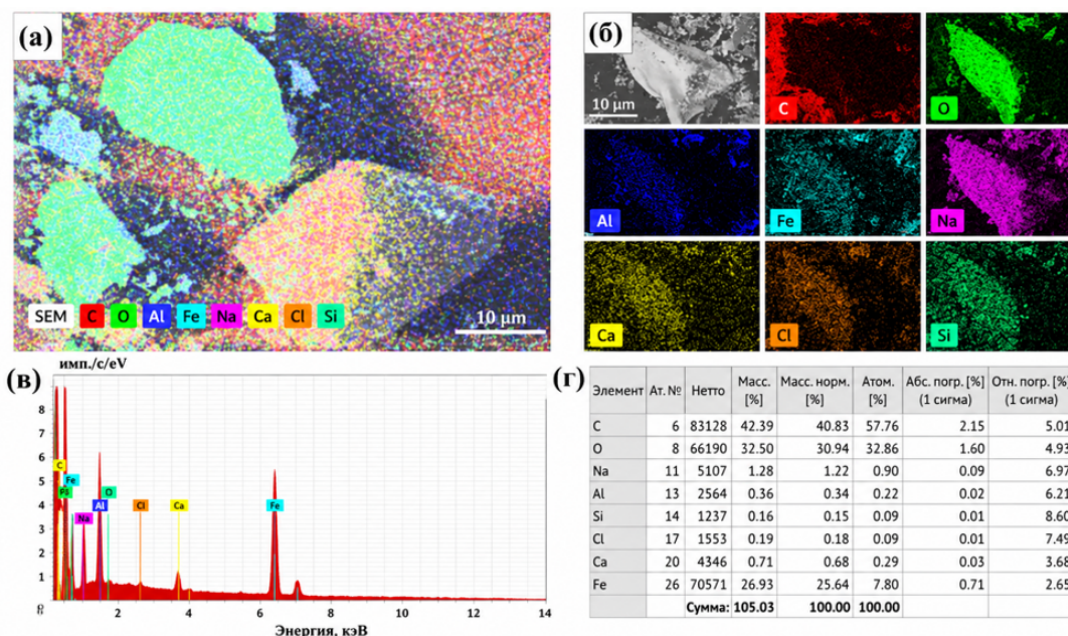


Рисунок 3 – СЭМ- и EDS-характеристика композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$: (а) СЭМ-изображение с совмещённой картой распределения элементов; (б) элементное картирование отдельных элементов; (в) EDS-спектр; (г) количественный элементный состав по данным EDS

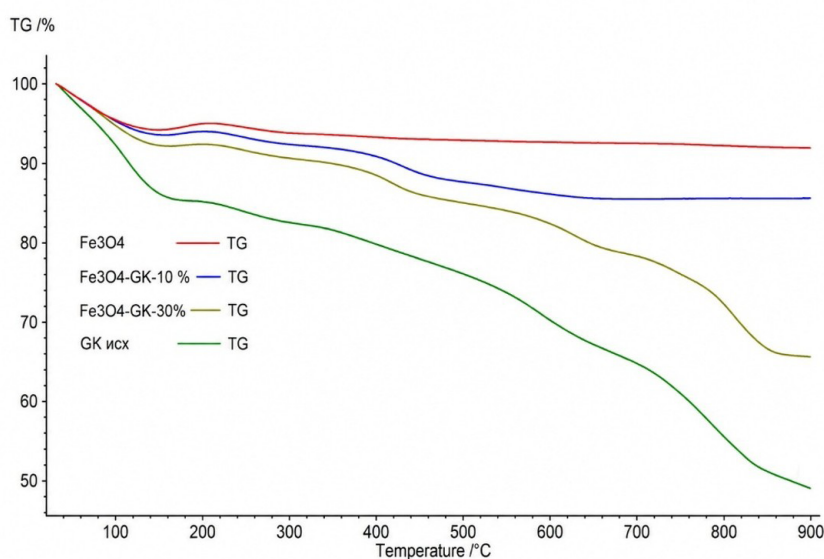


Рисунок 4 – TG-кривые исходного магнетита (Fe_3O_4), гуминовой кислоты (ГК) и композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК}$ с содержанием гуминовой кислоты 10 и 30 мас.%, зарегистрированные в атмосфере N_2 при скорости нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$

В интервале $200\text{--}650^\circ\text{C}$ происходит постепенное разложение кислородсодержащих функциональных групп и органической матрицы гуминовой кислоты. При температурах выше 650°C наблюдается деструкция наиболее термостабильных органических фрагментов и завершающая стадия карбонизации.

Исходный магнетит характеризуется наибольшей термической стабильностью во всем исследованном температурном диапазоне, тогда как увеличение содержания гуминовой кислоты приводит к закономерному росту суммарной потери массы вследствие разложения органической составляющей. Композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ демонстрирует промежуточную термическую стабильность между исходным Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-30\%}$, что свидетельствует об увеличении содержания органической фазы в композите с ростом концентрации гуминовой кислоты. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ИК и другими методами характеризации, подтверждающими присутствие гуминовой кислоты в составе композитов.

3.2 Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств показало, что петли магнитного гистерезиса образцов Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$ имеют форму, характерную для магнитомягких ферромагнитных материалов (рисунок 5). Наличие выраженных магнитных свойств обеспечивает возможность отделения композитного сорбента из водной среды под действием внешнего магнитного поля после завершения процесса сорбции.

Максимальное значение намагниченности насыщения (M_s) для исходного магнетита Fe_3O_4 составило $67,70 \text{ emu/g}$ при напряженности магнитного поля 10 кЭ . Полученное значение ниже намагниченности насыщения объемного

магнетита (около 92 emu/g), что характерно для высокодисперсных частиц и магнитных композитов.

После модификации гуминовой кислотой наблюдается снижение значения намагниченности насыщения. Это связано с формированием органического покрытия на поверхности частиц Fe_3O_4 , которое уменьшает массовую долю магнитной фазы в композите и ослабляет магнитное взаимодействие между частицами. Кроме того, гуминовая кислота препятствует их агрегации, стабилизируя частицы и сохраняя их дисперсное состояние. Максимальное значение намагниченности насыщения уменьшилось с $67,70 \text{ emu/g}$ для Fe_3O_4 до $61,50 \text{ emu/g}$ для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$, что обусловлено присутствием немагнитного слоя гуминовой кислоты на поверхности частиц. Аналогичное снижение намагниченности насыщения для композитов Fe_3O_4 ,

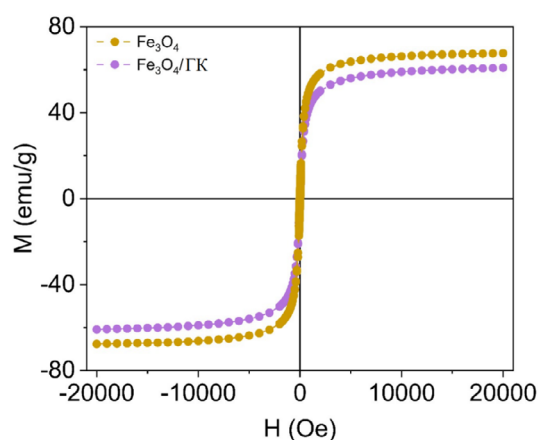


Рисунок 5 – Кривые намагничивания Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ГК-10\%}$

модифицированных органическими веществами, неоднократно отмечалось в литературе [16]. Несмотря на уменьшение значения M_s , композит сохраняет достаточные магнитные свойства для быстрого отделения внешним магнитным полем.

3.3 Адсорбционные свойства

Влияние времени контакта на удаление ионов $Fe(II)$, $Cu(II)$

Время контакта является одним из ключевых параметров, определяющих эффективность сорбционного удаления ионов $Fe(II)$ и $Cu(II)$ из водных растворов.

На рисунке 6 представлены влияние времени контакта от 5 до 180 мин. на удаление ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} . На исследованном интервале времени на начальном этапе процесса наблюдается наиболее интенсивное снижение концентрации ионов металлов, что связано с наличием большого количества доступных активных центров на поверхности композитного сорбента. По мере увеличения времени контакта скорость сорбции постепенно уменьшается вследствие заполнения доступных сорбционных центров и снижения концентрации ионов металлов в растворе.

Для $Fe(II)$ при увеличении времени контакта от 5 до 20 мин степень удаления изменяется незначительно – примерно с 33 до 35%. В интервале 20-30 мин наблюдается наиболее выраженное увеличение эффективности, после чего при 60 мин степень удаления достигает около 71%. При дальнейшем увеличении времени контакта до 120 и 180 мин существенного роста эффективности не происходит: значения составляют около 72%. Это свидетельствует о достижении состояния, близкого к сорбционному равновесию, примерно через 60 мин.

Для $Cu(II)$ процесс протекает значительно быстрее. Уже в первые 10-20 мин степень удаления увеличивается с 45 до 55%, а при 30 мин достигает около 82%.

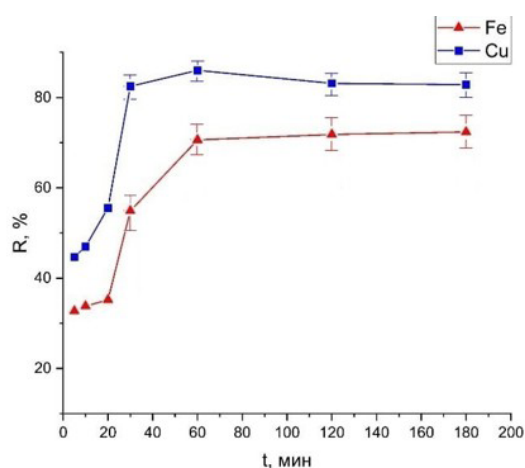


Рисунок 6 – Влияние времени контакта на степень извлечения ионов $Fe(II)$ (pH 5) и $Cu(II)$ (pH 6) из индивидуальных модельных растворов с использованием $Fe_3O_4/ГК-10\%$. Данные представлены как $M \pm SD$ ($n = 3$)

Максимальное значение, порядка 86%, наблюдается при 60 мин. При дальнейшем увеличении времени контакта до 120 и 180 мин эффективность несколько снижается и стабилизируется на уровне около 83%. Таким образом, основное поглощение $Cu(II)$ происходит в течение первых 30-60 мин, после чего система достигает практически равновесного состояния.

Более высокая степень извлечения $Cu(II)$ по сравнению с $Fe(II)$, наблюдаемая в условиях настоящего эксперимента, может быть обусловлена различиями во взаимодействии ионов металлов с кислородсодержащими функциональными группами гуминовой кислоты. Согласно литературным данным, карбоксильные и фенольные группы ГК участвуют в комплексообразовании с ионами $Cu(II)$, причём характер связывания зависит от pH и химических свойств гуминовой кислоты [19, 20]. Для $Fe(II)$ также установлено взаимодействие с гуминовыми кислотами с участием кислородсодержащих функциональных групп, при этом степень и механизм связывания существенно зависят от pH и состава ГК [21]. Таким образом, различия в сорбционном поведении $Cu(II)$ и $Fe(II)$ в настоящей работе могут быть связаны с особенностями их взаимодействия с функциональными группами ГК и условиями проведения сорбции.

Незначительное снижение степени удаления при увеличении времени после 60 мин, особенно для $Cu(II)$, может быть связано с установлением динамического равновесия между сорбцией и обратным высвобождением части ранее связанных ионов в раствор. Поэтому увеличение продолжительности контакта свыше 60 мин не приводит к существенному повышению эффективности процесса.

Таким образом, время контакта оказывает существенное влияние на удаление $Fe(II)$ и $Cu(II)$ сорбентом $Fe_3O_4/ГК-10\%$ преимущественно на начальной стадии процесса. Для обоих ионов равновесие практически достигается через 60 мин, после чего степень удаления изменяется незначительно. Максимальная эффективность удаления составляет около 72% для $Fe(II)$ и 86% для $Cu(II)$.

Влияние pH среды на сорбцию ионов Cu и Fe

Значение pH раствора является одним из ключевых факторов, определяющих сорбционные свойства композита $Fe_3O_4/ГК$, поскольку влияет на состояние поверхностных функциональных групп, заряд поверхности и химическую форму ионов металлов в растворе. На рисунке 7 представлена зависимость сорбционной емкости композитного наносорбента по отношению к ионам $Fe(II)$ и $Cu(II)$ от величины pH раствора. В исследованном диапазоне pH адсорбционная способность ионов металлов увеличивается до определенного значения, что свидетельствует о том, что на поверхности адсорбента происходит электростатическое взаимодействие, притягивающее ионы металлов, и больше отрицательно заряженных активных центров оказываются доступными для раствора.

Для Fe(II) повышение pH от 2 до 5 сопровождалось увеличением сорбционной емкости с $3,00 \pm 0,13$ до $11,92 \pm 0,95$ мг/г, то есть на 8,92 мг/г. При дальнейшем повышении pH сорбционная емкость снижалась и при pH 10 составляла $5,45 \pm 1,78$ мг/г. необходимо проведение контрольных экспериментов по оценке выщелачивания железа в аналогичных условиях. Для Cu(II) сорбционная емкость возрастала с $0,51 \pm 0,08$ мг/г при pH 2 до максимального значения $17,33 \pm 0,68$ мг/г при pH 6, что соответствует увеличению на 16,82 мг/г. При pH 10 значение q снижалось до $7,40 \pm 1,11$ мг/г. Полученные результаты показывают, что оптимальное значение pH зависит от природы сорбируемого иона. Следовательно, для Cu(II) наиболее благоприятной является область pH 5-6, причем максимальная сорбционная емкость наблюдается при pH 6.

Низкая степень извлечения Fe(II) и Cu(II) при pH 2–3 может быть обусловлена высокой концентрацией ионов H^+ , конкурирующих с катионами металлов за активные центры сорбента. С повышением pH происходит депротонирование карбоксильных и других кислородсодержащих функциональных групп гуминовой кислоты, что увеличивает количество отрицательно заряженных центров и способствует связыванию Fe(II) и Cu(II) посредством электростатического взаимодействия и комплексообразования.

При дальнейшем повышении pH необходимо учитывать не только сорбцию, но и изменение форм существования металлов в растворе. Для Fe(II) и Cu(II) возможно образование гидроксокомплексов и малорастворимых гидроксидных форм, что может влиять на определяемую концентрацию металлов и приводить к завышенной оценке сорбционной способности композита. Снижение извлечения Fe(II) при pH 6, в отличие от Cu(II), вероятно, связано с изменением равновесия между поверхностным связыванием и процессами гидролиза железа. Следует также отметить, что магнитная фаза сорбента содержит железо в составе железоксидной структуры. В связи с этим при интерпретации результатов извлечения Fe(II), особенно в кислой области pH, нельзя полностью исключить влияние состояния железоксидной фазы в водной среде на определяемую концентрацию железа. Поэтому полученные значения сорбционной емкости Fe(II) следует рассматривать применительно к конкретным условиям проведенных экспериментов.

Для сопоставления полученных результатов с литературными данными были рассмотрены близкие по составу Fe_3O_4 /ГК-сорбенты. Так, Liu и др. [15] для наночастиц Fe_3O_4 , модифицированных гуминовой кислотой, сообщили максимальную сорбционную емкость по Cu(II) 46,3 мг/г, рассчитанную по модели Ленгмюра. Для Fe_3O_4 , модифицированного окисленной гуминовой кислотой, максимальная сорбционная емкость по Cu(II) составляла 76,92 мг/г [17]. В указанных работах сорбция Fe(II) не исследовалась, что ограничивает возможность прямого

сопоставления результатов для данного иона. Следует также учитывать, что приведённые в литературе значения представляют собой максимальную сорбционную ёмкость (q_{max}), рассчитанную по моделям изотерм, тогда как в настоящей работе определена экспериментальная сорбционная ёмкость при фиксированных условиях. Различия в исходных концентрациях ионов, pH, дозировке сорбента и условиях проведения эксперимента также ограничивают прямое количественное сопоставление полученных значений. Особенностью настоящей работы является применение вихревого электромагнитного поля при получении Fe_3O_4 /ГК, что отличает предложенный подход от методов синтеза, использованных в рассматриваемых литературных работах.

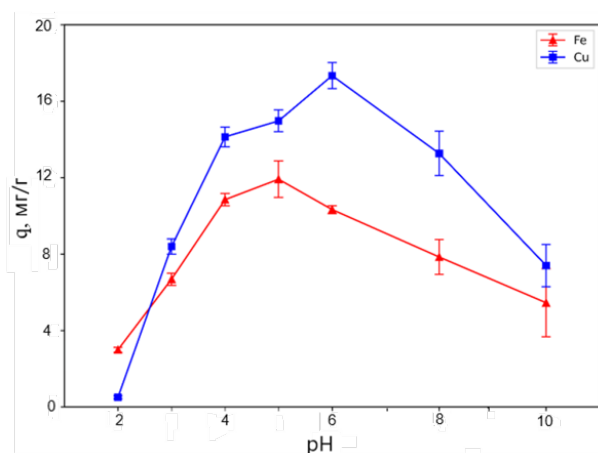


Рисунок 7 – Влияние pH раствора на сорбционную ёмкость Fe(II) и Cu(II) при использовании Fe_3O_4 /ГК-10%. Данные представлены как среднее значение $\pm$ SD ($n = 3$); время контакта – 120 мин. Условия сорбции и методика расчёта приведены в разделе 2.4

4. Заключение

В работе методом химического соосаждения с использованием вихревого электромагнитного гомогенизатора синтезированы магнитные композитные материалы Fe_3O_4 /ГК, модифицированные гуминовой кислотой. Результаты рентгенофазового анализа показали формирование кристаллической фазы шпинельного типа, характерной для Fe_3O_4 , со средним размером кристаллитов 10,7 нм. Модификация гуминовой кислотой позволила сохранить выраженные магнитные свойства материала, обеспечивающие возможность его отделения из водной среды под действием внешнего магнитного поля. Комплекс физико-химических методов анализа (XRD, IR, TGA и SEM) подтвердил успешную модификацию поверхности частиц гуминовой кислотой, образование композитной структуры и наличие в составе материала основных элементов Fe, O и

С. Исследование морфологии показало, что композит состоит из агломератов неправильной формы, сформированных мелкодисперсными частицами магнетита. Магнитные измерения показали выраженные магнитные свойства материала с намагниченностью насыщения 61,50 ед/г и низкой коэрцитивностью, что обеспечивает возможность его быстрого отделения из водной среды под действием внешнего магнитного поля.

Выявлено, что время контакта оказывает существенное влияние на удаление Fe(II) и Cu(II) сорбентом Fe₃O₄/ГК-10% преимущественно на начальной стадии процесса. Для обоих ионов равновесие практически достигается через 60 мин, после чего степень удаления изменяется незначительно.

Исследование сорбционных свойств показало, что эффективность удаления ионов Fe(II) и Cu(II) зависит от pH среды. Для обоих металлов повышение pH сопровождалось увеличением сорбционной ёмкости, что связано с изменением степени протонирования функциональных групп гуминовой кислоты и увеличением доступности активных центров связывания. Для Fe(II) наиболее благоприятные условия сорбции наблюдались при pH около 5, тогда как для Cu(II) максимальная сорбционная ёмкость в исследованном диапазоне достигалась при pH 6. Полученные результаты подтверждают перспективность Fe₃O₄/ГК для удаления катионов тяжёлых металлов из водных растворов.

Таким образом, преимуществом разработанного материала является сочетание сорбционных свойств гуминовой кислоты с магнитными свойствами Fe₃O₄, что обеспечивает возможность быстрого отделения сорбента после очистки воды без использования сложных стадий фильтрации. Использование доступных компонентов и относительно простой метод получения позволяют рассматривать Fe₃O₄/ГК как перспективный магнитный сорбционный материал для очистки водных сред от металлических загрязнителей.

Благодарности

Работа выполнена в рамках гранта № AP26199999 «Разработка магнитных композитных наносорбентов для удаления загрязняющих веществ из водных сред», финансируемого Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан.

Описание вклада авторов CRediT

Т.В. Шакиева: рецензирование и редактирование рукописи, научное руководство. У.Н. Джаткамбаева: проведение исследования, подготовка данных. Б.Т. Досумова: обработка данных, подготовка первоначального варианта рукописи. Л.Р. Сасыкова: формальный анализ, методология. А.Т. Қонысбаев: проведение исследований, обработка данных.

Заявление о конфликте интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Литература

- 1 Fu F, Wang Q (2011) Journal of Environmental Management 92:407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- 2 Saleh TA, Mustaqeem M, Khaled M (2022) Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 17:100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
- 3 Fei Y, Hu YH (2023) Chemosphere 335:139077. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139077>
- 4 Qasem NAA, Mohammed RH, Lawal DU (2021) npj Clean Water 4:36. <https://doi.org/10.1038/s41545-021-00127-0>
- 5 Joseph L, Jun BM, Flora JRV, Park CM, Yoon Y (2019) Chemosphere 229:142-159. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.198>
- 6 Hong J, Xie J, Mirshahghassemi S, Lead J (2020) RSC Advances 10:3266-3276. <https://doi.org/10.1039/C9RA10104G>
- 7 Erdem E, Karapinar N, Donat R (2004) Journal of Colloid and Interface Science 280:309-314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
- 8 Mbuyazi TB, Ajibade PA (2024) Discover Nano 19:158. <https://doi.org/10.1186/s11671-024-04102-9>
- 9 Sheraza N, Shah A, Haleem A, Iftikhar FJ (2024) RSC Advances 14:11284-11310. <https://doi.org/10.1039/D4RA00976B>
- 10 Keshta BE, Gemeay AH, Sinha DK, Elsharkawy S, Hassan F, Rai N, Arora C (2024) Results in Chemistry 7:101388. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101388>
- 11 Kokorin AI, Kulyabko LS, Degtyarev EN, Kovarskii AL, Patsaeva SV, et al. (2018) Russian Journal of Physical Chemistry B 12:172-178. <https://doi.org/10.1134/S1990793118010207>
- 12 Abate GY, Alene AN, Habte AT, Addis YA (2021) Journal of Polymers and the Environment 29:967-984. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01932-3>
- 13 Pomogailo AD, Kydralieva KA, Zaripova AA, Muratov VS, Dzhardimalieva GI, Pomogailo SI, Golubeva ND, Jorobekova SJ (2011) Macromolecular Symposia 304:18-23. <https://doi.org/10.1002/masy.201150603>
- 14 Dzhardimalieva GI, Irzhak VI, Bratskaya SY, Maiorov VY, Privar YO, et al. (2020) Colloid Journal 82:11-17. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20010032>
- 15 Liu JF, Zhao ZS, Jiang G (2008) Environmental Science & Technology 42:6949-6954. <https://doi.org/10.1021/es800924c>
- 16 Zhakina AKh, Arnt OV, Vassilets YeP, Shur VYa, Volegov AS (2020) Russian Journal of Applied Chemistry 93:1366-1371. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090086>
- 17 Xue S, Xiao Y, Wang G, Fan J, Wan K, He Q, Gao M, Miao Z (2021) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 616:126333. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126333>

- 18 Zhang X, Zhang P, Wu Z, Zhang L, Zeng G, Zhou C (2013) Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 435:85–90. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.12.056>
- 19 Boguta P, D’Orazio V, Sokołowska Z, Senesi N (2019) Journal of Environmental Management 245:367-374. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.098>
- 20 Klučáková M (2012) Organic Chemistry International 2012:206025. <https://doi.org/10.1155/2012/206025>
- 21 Catrouillet C, Davranche M, Dia A, Bouhnik-Le Coz M, Marsac R, Pourret O, Gruau G (2014) Chemical Geology 372:109-118. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.02.019>

Сведения об авторах:

Т.В. Шакиева – и.о. директора института Новых химических технологий и материалов, кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: shakievatatyana@mail.ru);

У.Н. Джаткамбаева – докторант, лаборатория катализа и электромагнитных технологий института Новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: ulzhan.dzhatkambaeva@mail.ru);

Б.Т. Досумова – ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, ассоциированный профессор, институт Новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: dosumova63@mail.ru);

Л.Р. Сасыкова – профессор кафедры физической химии, катализа и нефтехимии химического факультета, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: Larissa.rav@mail.ru);

А.Т. Қонысбаев – магистр, лаборатория катализа и электромагнитных технологий института Новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет имени аль-Фараби (Алматы, Казахстан; e-mail: aza.konysbaev@gmail.com)