



УДК 544.723+546.723'722-31+546.723-31

Применение модифицированных фосфоновым комплексом магнитных оксидов железа для сорбции катионов тяжелых металлов

Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Колида Ю.Я., Корнев В.И.

ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет», Ижевск

Поступила в редакцию 14.08.2015 г.

Исследованы свойства магнитных оксидов железа (магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), химически модифицированных фосфоновым комплексом–нитрил(триметиленфосфоновой) кислотой (НТФ). Полученные сорбенты изучены методами БЭТ, ИК-Фурье спектроскопии, термического анализа и кислотно-основного титрования. НТФ-модифицированные оксиды железа характеризуются более высокой сорбционной способностью по отношению к катионам тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) по сравнению с исходными немодифицированными оксидами.

Ключевые слова: магнетит, маггемит, модифицирование поверхности, комплексоны, НТФ, сорбция, тяжелые металлы, поверхностные комплексы

Application of magnetic iron oxides modified by phosphonic chelating agent for adsorption of heavy metals

Antonova A.S., Kropacheva T.N., Kolida Y.Y., Kornev V.I.

Udmurt State University, Izhevsk.

This work describes the synthesis of magnetic iron oxide (MIO) – magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) chemically modified with one of the most widespread phosphonic chelating agent – nitrilotris(methylenephosphonic) acid (NTMP) and the sorption of heavy metal (HM) cations (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) from aqueous solutions by initial and modified sorbents. MIO were obtained according to procedures described in the literature and modified by chemisorption of NTMP from the solution (20 mmol/dm³, pH=5-6, 30 min). Initial and NTMP-modified MIO were characterized by BET method, FTIR-spectroscopy, thermal analysis and acid-base titration. Sorption of HM cations was studied in the presence of a supporting electrolyte (KNO_3 , I=0.1) in the pH range of 1-9 for the initial concentrations of HM from 0.1 to 5 mmol/dm³.

For non-electrostatic model of oxide surface stepwise dissociation constants of magnetite OH-groups ($\text{pK}_{a1}=4.4$; $\text{pK}_{a2}=10.9$) and functional groups of magnetite- attached NTMP ($\text{pK}_{a1}=7.7$; $\text{pK}_{a2}=10.0$; $\text{pK}_{a3}=10.7$) were defined. For all sorbents with increasing pH sorption of HM cations is increased. Sorption on unmodified MIO was described by equilibrium: $\equiv\text{FeOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{FeOM}^+ + \text{H}^+$ with the following constants (lgKp) for magnetite/maghemite: 3.9 and -0.4 (Pb^{2+}); -0.9/-0.1 (Cu^{2+}); -1.1 (Ni^{2+}); -2.0/-1.3 (Cd^{2+}). For NTMP-modified MIO there is a significant increase in the stability of the sorbed state, moreover, the sorption of Cd^{2+} increases more than that of Cu^{2+} , and the influence of surface modification on HM sorption is more pronounced for maghemite compared to magnetite. Possible structure for sorption complexes of surface-bound phosphonic chelator and metal cation was suggested. The possibility of using the obtained NTMP-modified MIO for efficient removal of HM from aqueous solutions in the presence of $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ was shown. Thus, the chemical modification of MIO surface by various phosphonic chelating agents, including

NTMP, is a promising method to obtain new chelating sorbents for removal (concentration, support) of different metal ions.

Keywords: magnetite, maghemite, surface modification, chelating agents, NTMP, sorption, heavy metals, surface complexes.

Введение

Синтетические и природные неорганические оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды Fe, Al, Mn, Zn, Mg, Ti и др. находят широкое применение в процессах адсорбционной очистки, разделения, выделения и концентрирования ионов тяжелых металлов (ТМ) [1]. Среди этой группы сорбентов в последнее время особый интерес вызывают магнитные оксиды железа (МОЖ) – магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые помимо большой удельной поверхности (за счет наноразмерных частиц), сорбционной активности и невысокой стоимости, обладают таким уникальным свойством как ферромагнетизм, что значительно упрощает процедуру пост-сорбционного извлечения, регенерации/утилизации сорбента [2-4]. С целью дальнейшего улучшения сорбционных характеристик, поверхность МОЖ может быть модифицирована различными органическими соединениями, содержащими функциональные группы, способные к эффективному связыванию с ионами металлов. В литературе имеется ряд работ, посвященных процессам поверхностной функционализации МОЖ такими комплексообразующими лигандами, как амины (этилендиамин, 1,6-гександиамин) [5,6], карбоновые (лимонная) [7] и гуминовые [8] кислоты, ЭДТА [9]. Большой интерес представляет изучение возможности иммобилизации на поверхности МОЖ фосфоновых комплексонов (ФК) [10], которые за счет наличия в их структуре $-\text{PO}(\text{OH})_2$ групп обладают очень высокой сорбционной способностью по отношению к различным оксидам металлов [10-15]. Несмотря на то, что в некоторых работах сообщается о модификации (гидр)оксидов железа, включая МОЖ, фосфоновыми кислотами и их производными (имино-N, N-диуксусная-N-метилфосфоновая кислота [16]; 4-аминофенилфосфоновая кислота, 4-карбоксифенилфосфоновая кислота [17]), однако, механизм действия таких модифицированных носителей в отношении ионов ТМ остается невыясненным. В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение МОЖ (магнетит, маггемит), модифицированных одним из представителей аминокполифосфоновых комплексонов – нитрил(триметиленфосфоновой) кислотой (НТФ), и сравнительное изучение сорбции катионов ТМ (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) исходными и модифицированными сорбентами.

Эксперимент

Используемые в работе препараты МОЖ были получены по методикам, описанным в [18]. Синтез магнетита проводили путем 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 черного цвета после многократного промывания дистиллированной водой сушили при 75°C . Маггемит был получен из магнетита путем окисления на воздухе при 250°C в течении 2 ч ($4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Модифицирование поверхности МОЖ проводили путем обработки сорбентов раствором НТФ с концентрацией (20 ммоль/дм^3) или Na_2HPO_4 (60 ммоль/дм^3) при $\text{pH}=5-6$ в течение 30 мин, после чего модифицированные сорбенты промывали водой и сушили на воздухе. Содержание НТФ и фосфат-ионов на поверхности

определяли по остаточной концентрации в растворе спектрофотометрическим методом (реакция образования фосформolibденовой сини), причем, в случае НТФ, после предварительного окисления комплексона персульфатом аммония. Содержание модификаторов на поверхности ($R_{\text{сорб}}$) составило 0,12 (± 0.01) ммоль НТФ /г и 0,46 (± 0.02) ммоль PO_4^{3-} /г. Эксперименты по десорбции НТФ с поверхности МОЖ раствором фонового электролита (KNO_3 , $I=0.1$, 30 мин) показали, что модифицирующее покрытие стабильно в диапазоне $\text{pH}=2-7$. В этих условиях степень десорбции ($R_{\text{десорб}}$) составила менее 2% ($R_{\text{десорб}} = (R_{\text{сорб}} - R_{\text{ост}}) \cdot 100 / R_{\text{сорб}}$, где $R_{\text{сорб}}$ – исходное содержание НТФ на поверхности сорбента, ммоль/г; $R_{\text{ост}}$ – остаточное содержание НТФ на поверхности после десорбции, ммоль/г).

Все полученные сорбенты (в виде сухих порошков и суспензий) сильно притягиваются постоянным магнитом, что позволяет легко отделять их от водной фазы после сорбции. Удельная площадь поверхности МОЖ, определенная на основании изотерм низкотемпературной сорбции азота четырехточечным методом БЭТ на приборе Sorbi-M[®], составила 15,6 (± 0.5) м²/г для Fe_3O_4 и 35,7 (± 3.3) м²/г для $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Термические характеристики сорбентов были получены на дериватографе DiamondTG/DTA(Perkin-Elmer) (воздушная атмосфера, интервал температур 50–1050[°]С, скорость нагрева 10[°]/мин). ИК-Фурье спектры образцов (в виде таблеток с KBr) регистрировали на ИК-спектрометре Excalibur HE 3100 Varian BV.

Изучение кислотно-основных свойств сорбентов проводили рН-метрическим титрованием (иономер И-160МИ) суспензии стандартным раствором щелочи при постоянной ионной силе раствора ($I=0.1$). Сорбция катионов ТМ (сорбент:раствор=1:1000 по массе) изучалась в статическом режиме в присутствии фонового электролита (KNO_3 , $I=0.1$). Необходимую кислотность среды создавали/поддерживали растворами HNO_3/KOH . Время установления равновесия в системе, определенное в ходе предварительных кинетических экспериментов, составило 60 мин. Равновесную концентрацию ТМ в растворах после сорбции определяли методом инверсионной вольтамперометрии по общепринятым методикам [19] на универсальном полярографе ПУ-1. Степень сорбции металла ($R_{\text{сорб}}$, %) из раствора рассчитывалась по формуле: $R_{\text{сорб}} = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot 100 / C_0$. Статическую сорбционную емкость МОЖ по ионам Cu^{2+} (СЕ) рассчитывали по величине сорбции в условиях большого избытка Cu^{2+} в исходном растворе (1-2 ммоль/дм³) при $\text{pH}=6.4-6.8$ по формуле: $\text{CE} = (C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V / m$, где C_0 – начальная концентрация металла в растворе, ммоль/дм³; $C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация раствора после сорбции, ммоль/дм³, V – объем раствора, дм³; m – масса навески сорбента, г.

Для расчета констант равновесий с участием сорбентов была использована простейшая неэлектростатическая модель поверхности оксидов, которая наряду с электростатическими моделями, применяется в теории поверхностного комплексообразования (Non-Electrostatic Surface Complexation Modelling) [18, 20]. Обработка данных была проведена с использованием компьютерных программ Hyperquad 2008 и HySS: Hyperquad Simulation and Speciation [21].

Обсуждение результатов

Для характеристики изменений, связанных с хемосорбцией на поверхности МОЖ комплексона (НТФ), были использованы методы ИК-спектроскопии, термического анализа и кислотно-основного титрования сорбентов (рис.1-3).

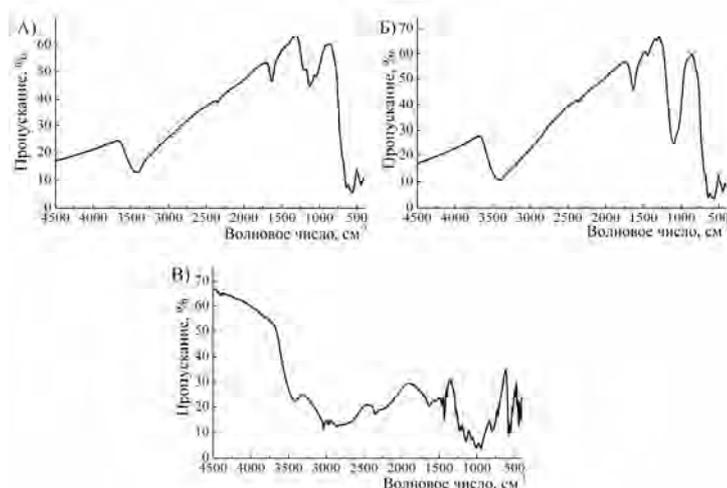


Рис. 1. ИК-спектры маггемита (А), НТФ-модифицированного маггемита (Б) и НТФ (В).

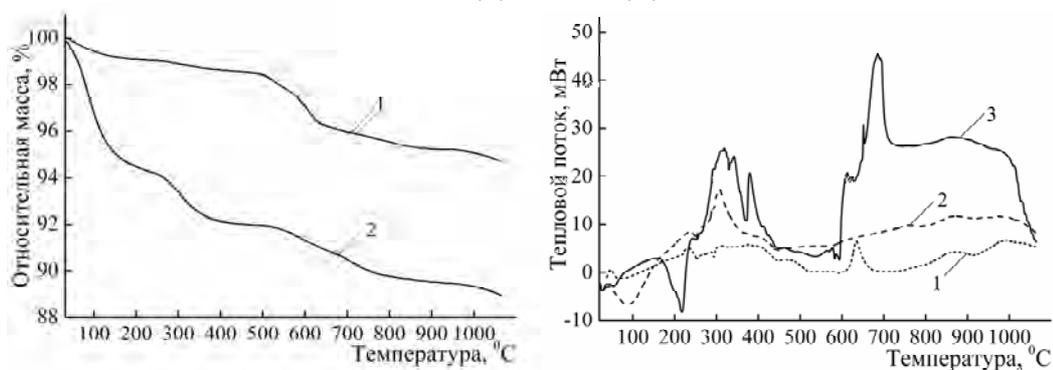


Рис. 2. Кривые термического анализа маггемита (1), НТФ-модифицированного маггемита, (2), НТФ (3).

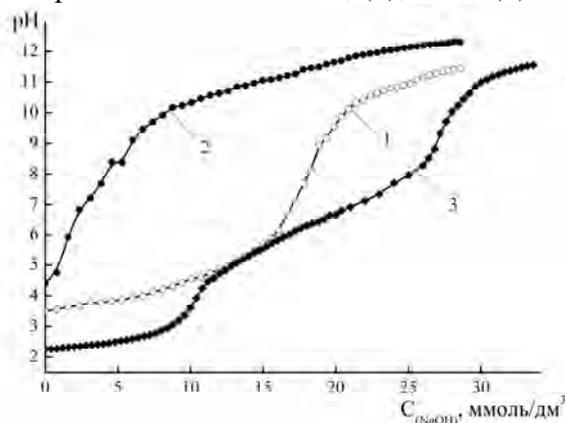


Рис. 3. Кривые потенциметрического титрования суспензий магнетита (1), НТФ-модифицированного магнетита (2) и НТФ в растворе (3) ($C_{\text{сusp}}=10 \text{ г/дм}^3$; $C_{\text{НТФ}}=5.5 \text{ ммоль/дм}^3$)

На ИК-спектрах исходного и модифицированного маггемита присутствуют характерные пики при 550 и 630 см^{-1} (валентные колебания связи Fe–O) и полосы при 3450 и 1633 см^{-1} (валентные и деформационные колебания O–H, соответственно, в молекулах физически сорбированной воды) (рис.1). «Посторонние» пики при 1140 и 1020 см^{-1} для немодифицированного маггемита связаны с адсорбированными SO_4^{2-} -ионами, поскольку прекурсором его синтеза является FeSO_4 . Характерные для

фосфоновых групп $-\text{PO}(\text{OH})_2$ полосы поглощения в области $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ отчетливо наблюдаются на спектре чистой НТФ, который в целом хорошо согласуется с данными [22]. Наблюдаемое усиление поглощения в этой области для модифицированного НТФ сорбента (пик при 1087 см^{-1}) может указывать на появление на поверхности депротонированных фосфоновых групп (валентные колебания связи $\text{P}=\text{O}$ при $1200\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ и валентные симметричные и ассиметричные колебания $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ при 1015 и 940 см^{-1}).

Термогравиметрические кривые, отражающие изменение массы образца при нагревании, и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии, характеризующие тепловые эффекты, вызванные химическим и фазовыми превращениями в ходе нагрева, имеют значительные различия для исходного и модифицированного сорбентов (рис.2). Уменьшение массы образцов при температурах ниже 200°C , связанное с удалением слабосвязанной воды, составляет $\sim 1\%$ для маггемита и $\sim 6\%$ для модифицированного образца. Дальнейшее уменьшение массы (на $\sim 3\%$) маггемита связано с удалением небольшого количества структурной воды (слабые эндо-пики при $250\text{--}290^\circ\text{C}$) и с фазовым переходом маггемит \rightarrow гематит (серия малоинтенсивных размытых экзо-пилов в диапазоне $300\text{--}600^\circ\text{C}$ и интенсивный экзо-пик с максимумом при 630°C). В случае НТФ-маггемита в диапазоне температур $200\text{--}500^\circ\text{C}$ потеря массы составляет $\sim 2\%$ с ярко выраженным экзо-пиком при 305°C , который совпадает с экзо-пиками, наблюдаемыми для чистой НТФ, связанными с началом сложного процесса разложения фосфоната с образованием различных амино- и иминофосфоновых, а также неорганических (фосфористой и фосфорной) кислот [10]).

Кривая кислотно-основного титрования немодифицированного магнетита (рис.3) свидетельствует о наличии на его поверхности достаточно сильных кислотных центров, в роли которых могут выступать протонированные гидроксогруппы $\equiv\text{FeOH}_2^+$, образующиеся в ходе гидратации поверхности этого оксида. Рассчитанные ступенчатые константы диссоциации $\equiv\text{FeOH}_2^+$ групп магнетита ($\text{p}K_{a1}=4.4 (\pm 0.2)$, $\text{p}K_{a2}=10.9 (\pm 0.1)$) находятся в пределах значений, приводимых для магнетита в литературе [18]. Кривая титрования НТФ-модифицированного магнетита отличается от кривых титрования исходного сорбента и кривой титрования НТФ в растворе (рис.3), на которой наблюдаются два скачка, отвечающие нейтрализации НТФ по схеме: $\text{H}_6\text{L} \leftrightarrow \text{H}_4\text{L}^{2-} \leftrightarrow \text{HL}^{5-}$. Полученная кривая титрования НТФ-магнетита может быть удовлетворительно описана моделью, включающей наличие на поверхности НТФ-магнетита трехосновных кислотных центров ($\equiv\text{Fe}-\text{LN}_3$) с константами диссоциации $\text{p}K_{a1}=7.7 (\pm 0.3)$, $\text{p}K_{a2}=10.0 (\pm 0.2)$, $\text{p}K_{a3}=10.7 (\pm 0.2)$. Таким образом, при закреплении на поверхности магнетита основность НТФ уменьшается по сравнению с раствором. Полученный результат указывает на то, что фосфоновые группы НТФ, связываясь прочной ковалентной связью с поверхностью оксида железа, теряют (частично) свою способность к реакциям протонирования-депротонирования. С учетом того, что протонированный третичный атом азота НТФ не участвует в связывании с поверхностью, а также исходя из возможных механизмов закрепления «якорных» фосфоновых групп [11], строение модифицированной поверхности магнетита ($\equiv\text{Fe}-\text{LN}_3$) можно схематически представить как на рис.4.

Исследование сорбции катионов ТМ немодифицированными образцами магнетита и маггемита показывает, что с увеличением рН раствора сорбция ТМ возрастает (рис.5); величина pH_{50} , характеризующая значение рН, при котором 50% ионов металла адсорбируются на поверхности, для изучаемых металлов приведена в таблице. Резкий рост сорбции наблюдается в диапазоне рН, когда поверхность

сорбентов заряжена положительно ($pH_{\text{сорб}} < pH_{\text{ТНЗ}}$), что исключает электростатический механизм связывания катионов ТМ с поверхностью МОЖ. На немодифицированных сорбентах сорбция ТМ может быть описана равновесием образования мономерных моодентатных поверхностных комплексов с участием ОН-групп сорбента по схеме: $\equiv\text{FeOH} + \text{M}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{FeOM}^+ + \text{H}^+$ [18]. Константы этого равновесия ($\lg K_p$) и константы устойчивости поверхностных комплексов ($\lg \beta(\equiv\text{FeOM}^+) = \lg K_p + pK_{a2}$) (таблица) показывают, что сорбционная способность ТМ на МОЖ убывает в ряду: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Эта последовательность носит достаточно общий характер и наблюдалась ранее на многих неорганических сорбентах.

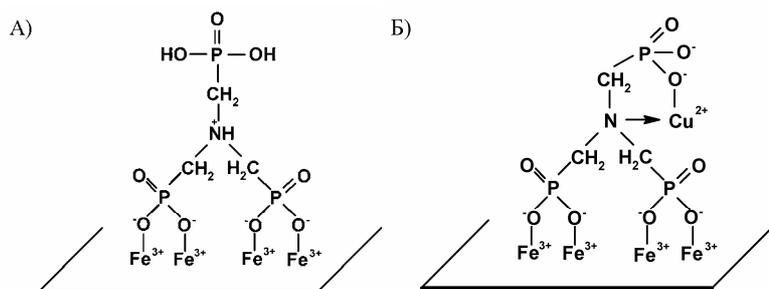


Рис. 4. Возможные схемы связывания НТФ с поверхностью МОЖ (А) и сорбции катиона металла НТФ-МОЖ (Б).

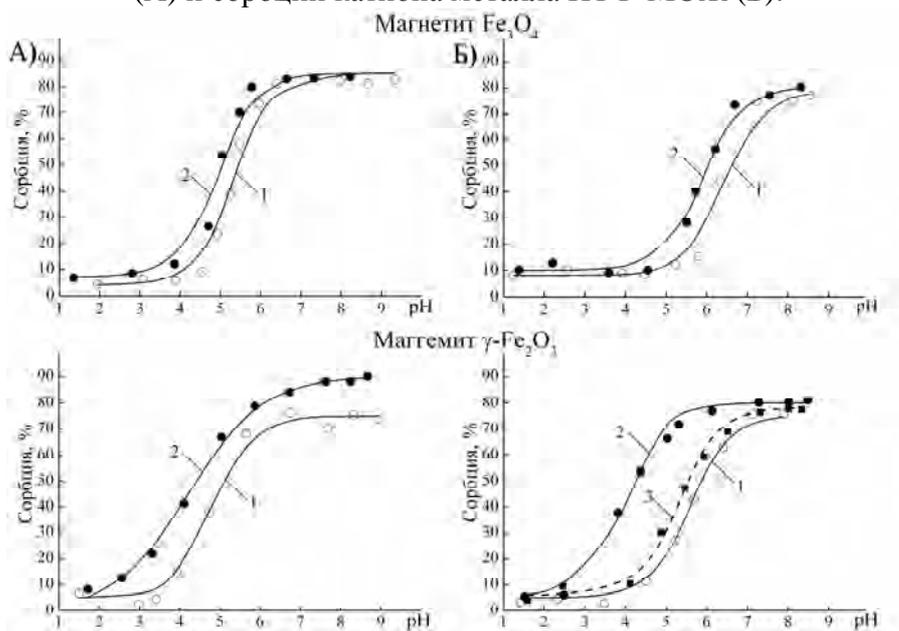


Рис. 5. Зависимость степени сорбции Cu²⁺ (А) и Cd²⁺ (Б) магнетитом/маггемитом (1), НТФ-модифицированным магнетитом/маггемитом (2), PO₄³⁻-модифицированным маггемитом (3) от кислотности среды. C_{ТМ}=10⁻⁴ моль/дм³, C_{сорбент}=1 г/дм³, I=0.1

Для НТФ-модифицированных сорбентов наблюдается смещение сорбционной кривой ТМ в более кислую область рН (рис.5 и таблица), что указывает на увеличение устойчивости сорбированного состояния. По изменению величины рН₅₀ можно заключить, что сорбция катионов Cd²⁺ возрастает сильнее, чем катионов Cu²⁺, а влияние модификации поверхности на сорбцию сильнее выражено для маггемита по сравнению с магнетитом. Увеличение сорбционной способности НТФ-модифицированных МОЖ по отношению к катионам ТМ связано с появлением

новых более сильных сорбционных центров, подобно тому, как это наблюдалось при совместной сорбции ТМ и НТФ на гетите [15] и бемите [23]. Область рН, при которой наблюдается увеличение сорбции катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} на НТФ-модифицированных МОЖ соответствует областям рН их комплексообразования в растворах (образование протонированных комплексов $\text{Mn}_i\text{L}^{i-4}$, ($i=1-4$), при $\text{pH}>1$ (Cu^{2+}) и $\text{pH}>3$ (Cd^{2+}) и средних комплексов ML^4 при $\text{pH}>8-9$ [10]). Это свидетельствует об участии комплексона в сорбционном взаимодействии с катионами ТМ, вероятно, за счет участия одной из фосфоновых групп и свободного атома азота НТФ (рис.4). Закрепленная на поверхности НТФ является более эффективным хелатирующим лигандом по сравнению с неорганическими фосфат-ионами, хемосорбированными на поверхности МОЖ (рис.5 и таблица), не способных к образованию устойчивых циклических структур.

Таблица. Сорбционные характеристики катионов металлов на МОЖ

Сорбент	Металл	pH_{50}	$\lg\beta(\equiv\text{FeOM}^+)$	$\lg K_p$
Магнетит	Pb^{2+}	4.7	14.8*	3.9
	Cu^{2+}	5.3	10.5*	-0.4
	Ni^{2+}	5.8	10.0	-0.9
	Cd^{2+}	6.3	9.8	-1.1
Маггемит	Cu^{2+}	4.9	8.9	-2.0
	Cd^{2+}	5.7	10.8	-0.1
НТФ-магнетит	Cu^{2+}	4.9	9.6	-1.3
	Cd^{2+}	5.9	--	--
НТФ-маггемит	Cu^{2+}	4.3	--	--
	Cd^{2+}	4.2	--	--
PO_4^{3-} - маггемит	Cd^{2+}	5.4	--	--

* Два типа сорбционных центров (сильные и слабые)

Для апробирования методики сорбционного извлечения катионов ТМ из природных и сточных вод, было изучено извлечение катионов Cu^{2+} НТФ-маггемитом из модельных водных растворов в присутствии катионов $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ (жесткость 7.0^0 ; $\text{pH}=6.4-6.8$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=1-100$ мг/дм³; раствор: сорбент=1000:1). Установлено, что степень сорбции Cu^{2+} в этих условиях составляет 50-95%, что выше, чем для исходного немодифицированного маггемита (30-50%). Сорбционная емкость НТФ-маггемита (50-70 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$) не уступает емкости других хелатирующих сорбентов на основе МОЖ (NH_2 -магнетит – 23-26 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ [5], ЭДТА-магнетит – 46 мг $\text{Cu}^{2+}/\text{г}$ [9]).

Заключение

Таким образом, в ходе работы была показана возможность функционализации поверхности магнитных оксидов железа (магнетит, маггемит) хелатирующими лигандами на основе фосфоновых комплексонов (НТФ). Для характеристики полученных сорбентов использованы различные методы – БЭТ, ИК-Фурье спектроскопия, термический анализ, кислотно-основное титрование, сорбция катионов ТМ (зависимость от рН, изотермы сорбции). Показано, что стабильное НТФ-модифицирующее покрытие повышает сорбционную способность МОЖ по отношению к катионам ТМ (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) за счет увеличения устойчивости поверхностных комплексов, образующихся с участием ТМ и функциональных групп

закрепленного комплексона. Установлено, что НТФ-модифицированные МОЖ могут быть использованы для эффективного извлечения катионов ТМ из водных растворов в присутствии катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} при $\text{pH}=5-7$ (сорбционная емкость для Cu^{2+} 50–40 мг/г).

Авторы выражают благодарность сотруднику ФТИ УрО РАН, к.х.н., Сюгаеву А.В. за помощь в снятии ИК-спектров, а также сотруднику АО «Ижевский завод пластмасс», Дидик А.А. за помощь в проведении термического анализа.

Список литературы

- Hua M. et al. // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 211-212. pp. 317-331.
- Tang S. C., Lo I. // *Water Res.* 2013. Vol. 47. pp. 2613-2632.
- Faraji M., Yamini Y., Rezaee M. // *J. Iran. Chem. Soc.* 2010. Vol. 7. No 1. pp.1-37.
- Wu W., He Q., Jiang Ch. // *Nanoscale. Res. Lett.* 2008. No 3. pp. 397-415.
- Hao Y. H., Chen M., Hu Zhong-Bob // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 184. pp. 392-399.
- Tan Y., Chen M., Hao Y. // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 191. pp. 104-111.
- Singh D. Et al. // *J. Wat. Pro. Eng.* 2014. No 4. pp. 233-241.
- Liu J., Zhao Z., Jiang G. // *Environ. Sci. Technol.* 2008. Vol. 42. pp. 6949-6954.
- Liu Y., Chen M., Hao Y. // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 218. pp. 46–54.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 544 с.
- Queffelec C. et al. // *Chem.Rev.* 2012. Vol 112 (7). pp. 3777-3807.
- Guerrero G. et al. // *Dalton Trans.* 2013. No 42. pp. 12569-12585.
- Nowack B., Stone A.T. // *J. Colloid Interf. Sci.* 1999. Vol. 214. pp. 20-30.
- Антонова А.С. Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 65-72.
- Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. // *Вестник Казанского технологического университета.* 2014. Т. 17. № 4. С. 48-52.
- Das M. et al. // *Small.* 2009. No 5(24). pp. 2883-2893.
- Mohapatra S., Pramanik P. // *Colloids Surf.* 2009. Vol. 339. pp. 35-42.
- Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses.* Wiley-VCH, 2003, 664 p.
- МВИ ФР.1.31.2002.00595. М.: НПКФ Акволон, 2002. 57 с.
- Pagnanelli F., Bornoroni L., Moscardini E., Toro L. // *Chemosphere.* 2006. Vol. 63. No 7. pp. 1063-1073.
- Stability Constant Computation Programs. Available at: <http://www.hyperquad.co.uk> (accessed 05.10.2015).
- Wang S.H., Liu C.S., Shan F.J., Qi G.C. // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.).* 2008. Vol. 21. No 5. pp. 355-361.
- Zenobi M.C., Rueda E.H. // *Quim. Nova.* 2012. Vol. 35. No 3. pp. 505-509.

References

- Hua M. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2012, Vol. 211-212, pp. 317-331. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.016. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411012453> (accessed 07.08.2015)
- Tang S.C., Lo I., *Water Res.*, 2013, Vol. 47, pp. 2613-2632. DOI: 10.1016/j.watres.2013.02.039. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413001437> (accessed 07.08.2015)
- Faraji M., Yamini Y., Rezaee M., *J. Iran. Chem. Soc.*, 2010, Vol. 7, No 1, pp.1-37. DOI: 10.1007/BF03245856. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03245856> (accessed 07.08.2015)
- Wu W., He Q., Jiang Ch., *Nanoscale. Res. Lett.*, 2008, No 3, pp. 397-415. DOI:

- 10.1007/s11671-008-9174-9. Available at: <http://www.nanoscalereslett.com/content/3/11/397> (accessed 07.08.2015)
5. Hao Y. H., Chen M., Hu Zhong-Bob, J. *Hazard. Mater.*, 2010, Vol. 184, pp. 392–399. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.08.048. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410010642> (accessed 07.08.2015)
6. Tan Y., Chen M., Hao Y., *Chem. Eng. J.*, 2012, Vol. 191, pp. 104–111. DOI: 10.1016/j.cej.2012.02.075. Available at: [http://www.researchgate.net/publication/236946311_High_efficient_removal_of_Pb_\(II\)_by_a_mino-functionalized_Fe3O4_magnetic_nanoparticles](http://www.researchgate.net/publication/236946311_High_efficient_removal_of_Pb_(II)_by_a_mino-functionalized_Fe3O4_magnetic_nanoparticles) (accessed 07.08.2015)
7. Singh D. et al., *J. Wat. Pro. Eng.*, 2014, No 4, pp. 233–241. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.10.005. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714414001196> (accessed 07.08.2015)
8. Liu J., Zhao Z., Jiang G., *Environ. Sci. Technol.*, 2008, Vol. 42, pp. 6949–6954. DOI: 10.1021/es800924c. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es800924c> (accessed 07.08.2015)
9. Liu Y., Chen M., Hao Y., *Chem. Eng. J.*, 2013, Vol. 218, pp. 46–54. DOI: 10.1016/j.cej.2012.12.027. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894712016671> (accessed 07.08.2015)
10. Djatlova N.M., Temkina V.Ja., Popov K.I. *Kompleksyony i kompleksonyaty metallov*. M.: Himija, 1988, 544 p.
11. Queffelec C. et al., *Chem. Rev.*, 2012, Vol. 112 (7), pp. 3777–3807. DOI: 10.1021/cr2004212. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr2004212> (accessed 07.08.2015)
12. Guerrero G. et al., *Dalton Trans.*, 2013, No 42, pp. 12569–12585. DOI: 10.1039/C3DT51193F. Available at: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/dt/c3dt51193f#!divAbstract> (accessed 07.08.2015)
13. Nowack B., Stone A.T., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1999, Vol. 214, pp. 20–30. DOI: 10.1006/jcis.1999.6111. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197979961118> (accessed 07.08.2015)
14. Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No. 2, pp. 65–72.
15. Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I., *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta*, 2014, Vol. 17, No 4, pp. 48–52.
16. Das M., Mishra D., Dhak P., Gupta S., Maiti T.K., Basak A., Pramanik P., Small, 2009, № 5(24), pp. 2883–2893. DOI: 10.1002/sml.200901219. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19856326> (accessed 07.08.2015)
17. Mohapatra S., Pramanik P., *Colloids Surf.*, 2009, Vol. 339, pp. 35–42. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2009.01.009. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709000417> (accessed 07.08.2015)
18. Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. Wiley-VCH, 2003, 664 p.
19. MVI FR.1.31.2002.00595. M.: NPKF Akvolon, 2002. 57 p.
20. Pagnanelli F., Bornoroni L., Moscardini E., Toro L., *Chemosphere*, 2006, Vol. 63, No 7, pp. 1063–1073. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.09.017. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505010945> (accessed 03.10.2015)
21. Stability Constant Computation Programs. Available at: <http://www.hyperquad.co.uk> (accessed 05.10.2015).
22. Wang S.H., Liu C.S., Shan F.J., Qi G.C., *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 2008, Vol. 21, No 5, pp. 355–361. DOI: 10.1016/S1006-7191(08)60059-9. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1006719108600599> (accessed 07.08.2015)
23. Zenobi M.C., Rueda E.H., *Quim. Nova.*, 2012, Vol. 35, No 3, pp. 505–509. DOI: 10.1590/S0100-40422012000300012. Available at: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000300012&lng=en&nrm=iso&tlng=en (accessed 07.08.2015)

Антонова Александра Сергеевна – аспирант кафедры фундаментальной и прикладной химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск

Кропачева Татьяна Николаевна – доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии, к.х.н., Удмуртский государственный университет, Ижевск

Колида Юлия Ярославна – студент кафедры фундаментальной и прикладной химии, Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Корнев Виктор Иванович – профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии, д.х.н., Удмуртский государственный университет, Ижевск.

Antonova Alexandra S. – post-graduate student, department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk, e-mail: an.alexandra2010@yandex.ru

Kropacheva Tatyana N. – associated professor, candidate of science (chemistry), department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk., e-mail: krop@uni.udm.ru

Kolida Yuliya Y. – student, department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk.

Kornev Viktor I. – professor, doctor of science (chemistry), department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk.