

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 544.77; 544.56

Қолжазба құқығында

**ҚҰРМАНҒАЖЫ ГҮЛНАРХАН**

**Магниттік саздардың сорбциялық қасиеттері**

6D060600 – Химия

Философия докторы (PhD)  
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілері:

химия ғылымдарының  
докторы, профессор  
Тәжібаева С. М.

Химия ғылымдарының  
докторы, профессор  
Куличихин В. Г.  
(РҒА А.В.Топчиев атындағы  
мұнай химиялық синтез  
институты, Ресей)

Қазақстан Республикасы  
Алматы, 2020

## МАЗМҰНЫ

<b>НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР</b>	4
<b>АНЫҚТАМАЛАР</b>	5
<b>БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР</b>	6
<b>КІРІСПЕ</b>	7
<b>1 ӘДЕБИ ШОЛУ</b>	11
1.1 Магнитті нанобөлшектер	11
1.2 Магнитті сорбенттердің қолданылуы	11
1.3 Магнетит нанобөлшектерін синтездеу	13
1.4 Нанобөлшектерді тұрақтандыру үшін пайдаланылатын тәсілдер	17
1.5 Магниттік нанобөлшектердің қасиеттері және параметрлері	19
1.6 Магнитті композиттік сорбенттер және олардың алынуы	21
<b>2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ</b>	24
2.1 Зерттеу нысандары	24
2.1.1 Саздар	24
2.1.1.1 Бентонит	24
2.1.1.2 Опока	27
2.1.1.3 Вермикулит	28
2.1.2 Дәрілік заттар мен бояулар	29
2.1.2.1 Казкаин	30
2.1.2.2 Тетрациклин	30
2.1.2.3 Метилен көгі	31
2.2 Зерттеу әдістері	31
2.2.1 Адсорбаттарды спектрофотометриялық әдіспен анықтау	31
2.2.2 Композиттердің магниттік қасиеттерін анықтау	33
2.2.3 ИҚ – спектроскопия	34
2.2.4 Трансмиссиялық және сканерлеуші электрондық микроскопия	34
2.2.5 Рентгенфлюоресценттік талдау әдісі	35
2.2.6 Рентгендифрактометрлік анализ	36
2.2.7 Бетті зерттеудің адсорбциялық әдісі. БЭТ әдісі – меншікті бет пен кеуектің өлшемін анықтау	37
2.2.8 Zetasizer nano спектрометрінде бөлшектер өлшемін анықтау	38
2.3 Магнетит және саз-магнетит композит нанобөлшектерін синтездеу	39
2.4 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің сорбциялық қасиеттерін зерттеу	40
<b>3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ</b>	44
3.1 Магнетит пен саз–магнетит композиттерін алу және оларды физика–химиялық зерттеу	44
3.1.1 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерін трансмиссиялық және сканерлеуші электронды микроскопия әдістерімен зерттеу	44
3.1.2 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерін рентгенфлюоресценттік талдау әдісімен зерттеу	49

3.1.3	Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерін ИҚ– спектроскопиялық әдіспен зерттеу	52
3.1.4	Саз, магнетит және саз–магнетит композиттердің рентгендифрактометрлік анализі	56
3.1.5	Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің электрокинетикалық қасиеттері	62
3.1.6	Саз–магнетит композиттерінің түзілуінде бөлшектер өлшемдерінің өзгеруі	68
3.1.7	Магниттік композиттердің меншікті беті мен кеуектілігі	70
3.1.8	Саз–магнетит композиттерінің магниттік қасиеттері	71
3.2	Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің адсорбциялық қасиеттері	74
3.2.1	Метилен көгінің саз, магнетит және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы	74
3.2.2	Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы	92
3.2.3	Тетрациклиннің саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы	103
3.2.4	Cu (II) иондарының саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы	112
	<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	116
	<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	119
	<b>ҚОСЫМШАЛАР</b>	132

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

МемСТ 7.1-2003 – Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МемСТ 7.12-93 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа істері жайында стандарттар жүйесі. Библиографиялық жазба. Қазақ тіліндегі қысқартылған сөздер. Жалпы талаптар және ережелер.

МемСТ 7.32-2001 – Ғылыми–зерттеу жұмыстары жайында есеп беру. Рәсімдеудің құрылымы мен ережелері.

МемСТ 7.5-88 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа істері жайында стандарттар жүйесі. Ғылыми–техникалық құжаттардағы заттар мен материалдардың қасиеттері туралы сандық мәндерін келтіру. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.563-2009 – Өлшемдердің бірлігін қамтамасыз ететін мемлекеттік жүйе. Өлшеу әдістемелері (әдістері).

МемСТ 7.9-95 – Ақпараттық, кітапханалық және баспа істері жайында стандарттар жүйесі. Аңдатпа. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81 – Өлшем бірлікті қамтамасыз етудегі мемлекеттік жүйе. Физикалық шамалардың бірлігі.

МемСТ 4517-87 – Реактивтер. Талдауда қолданатын қосымша реактивтер мен ерітінділерді дайындау.

МемСТ 2922-91 – Зертханалық шыны ыдыс. Градуирленген пипеткалар.

МемСТ 29252-91 – Зертханалық шыны ыдыс және жабдық. Бюреткалар.

Жалпы талаптары.

МемСТ 13646-68 – Дәл өлшеуге арналған шыны сынап термометрлер.

МемСТ 6709-72 – Дистилденген су.

МемСТ 12.1.008-76 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі. Жалпы талаптар. Техникалық шарттар.

МемСТ 23932-90 Е. –Зертханалық шыны ыдыспен жабдық.

МемСТ 12.1.008-76 – Еңбек қауіпсіздігінің стандарттар жүйесі.

МемСТ 7. 1-84 – Қолданылған әдебиеттерге сілтеме

## АНЫҚТАМАЛАР

<b>Магнетит</b>	(магниттік темір рудасы) $\text{FeO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - оксидтер класынан тұратын қара минерал. Магниттік қасиетке ие зат.
<b>Магниттену</b>	заттарда сыртқы магнит өрісінің әсерінен пайда болатын үрдістер жиынтығы.
<b>Парамагниттік заттар</b>	заттардың сыртқы магнит өрісіндегі өріс бағытында магниттену қасиеті, сонымен қатар магнит өрісі өшкенде магниттену сақталмайды. Мысалы: саздар, сілтілік металдар, оттегі, азот оксиді $\text{NO}$ , темір хлориді және т.б.
<b>Ферромагниттік заттар</b>	ішкі (меншікті) магнит өрістері оларды тудыратын сыртқы магнит өрістерінің шамасынан жүздеген және мыңдаған есе артып кететін заттарды айтады. Мысалы: магнетит, темір оксидтері, гематит және т.б.
<b>Адсорбция</b>	қатты немесе сұйықтықтың беткі қабатымен газ фазасынан немесе сұйық ерітіндіден заттың сіңіру құбылысы.
<b>Десорбция</b>	адсорбция кезінде сіңірілген заттардың сұйық немесе қатты денеден шығарылуы.
<b>Регенерация</b>	сорбенттерде сорбцияланған адсорбаттардың десорбцияланып, қайта химиялық жолмен қалпына келуі және осы үрдістердің қайталануы. Яғни сорбенттердің бірнеше рет қайталанып пайдалануы.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ПАҚ	полиакрил қышқылы
ИҚС	инфрақызыл спектроскопия
УКС	ультракүлгін спектроскопия
СЭМ	сканерлеуші электронды микроскопия
ТЭМ	трансмиссиялық электронды микроскопия
БЭТ	Брунауэр – Эммет–Теллер әдісі
МФ	магнитті фаза
ДФ	дисперстелген фаза
БМК	бентонит–магнетит композиті
ОМК	опока–магнетит композиті
ВМК	вермикулит–магнетит композиті
БМК/ПАҚ	бентонит–магнетит– полиакрил қышқылы композиті
ОМК/ПАҚ	бентонит–магнетит– полиакрил қышқылы композиті
ВМК/ПАҚ	бентонит–магнетит– полиакрил қышқылы композиті
$m$	сорбент массасы, г
$V$	адсорбат ерітінділерінің көлемі, л
$A$	адсорбциялық сыйымдылығы, мг / г
$A_m$	сорбенттердің максималды адсорбциялық сыйымдылығы, мг / г
$A_t$	$t$ уақыттағы адсорбция мөлшері, мг / г
$A_T$	сорбциялық тепе–теңдіктегі адсорбция мөлшері, мг / г
$C_1, C_2$	адсорбаттардың бастапқы және тепе–теңдік концентрациялары, мг/л.
$K$	сорбциялық тепе–теңдік константасы.
$R$	бөліп алу дәрежесі, %

## КІРІСПЕ

### Диссертациялық зерттеудің жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыс бентонит, опока және вермикулит саздары негізінде магниттік композиттер алуға және олардың адсорбциялық қабілеттерін анықтауға арналған. Саз минералдарының магниттік композиттер түзу механизмі анықталып, магнетит нанобөлшектерінің алюмосиликаттар құрылымына енуі заманауи физика-химиялық әдістермен көрсетілген. Алынған магниттік композиттерді дәрілік заттардың тасымалдағыштары және бояу, металл иондары адсорбенттері ретінде қолдану мүмкіндігі негізделген.

### Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Қазіргі заманда наноөлшемді бөлшектер алу әдістері олардың негізінде өндірістің әртүрлі салаларында және медицинада қолдану үшін қажетті қасиеттерге ие жаңа материалдар алуға мүмкіндік береді. Наноөлшемді сорбенттердің қатарына магнетит ( $Fe_3O_4$ ) нанобөлшектері де жатады, олардың дисперстілігі мен меншікті ауданының жоғарылығы бұл заттарды тендесі жоқ сорбенттер ретінде қарастыруға мүмкіндік береді. Магнетит нанобөлшектерінің құрылымын және қозғалысын сыртқы магнит өрісі арқылы реттеуге болады, сол себепті олардың қолданыс аймағы өте кең. Магниттік бөлшектер дәрілік заттардың ыңғайлы тасымалдағыштары бола алады, олардың негізгі артықшылығы - магниттік өріс арқылы дәрілік затты қажетті орында ұстау және бағыттау мүмкіндігі болып табылады. Осыған орай олар қатерлі ісік ауруын емдеуде үлкен қызығушылыққа ие [1]. Бірақ бұндай жүйелерді медицинада қолдану үшін құрылымы мен қасиеттерін егжей-тегжейлі зерттеу қажет.

Магнетитті синтездеу әдістері қарапайым және қолжетімді, сол себепті магниттік сорбенттер саны жыл сайын артып келеді. Бірақ жеке магнетитті органикалық және бейорганикалық заттардың адсорбциясында қолдануға кейбір шектеулердің болуы оларды медицинада және өндірісте пайдалануға қиындықтар туғызады. Бұдан әртүрлі заттардың әмбебап тасымалдағышы бола алатын магниттік композиттерді синтездеу мәселесі айқындалып отыр. Магнетиттің ағзадағы қан айналымында агрегаттану мүмкіндігі өте жоғары болғандықтан оларды саздар немесе полиэлектролиттермен өңдеу өте маңызды.

Магниттік композитті сорбенттер алу мәселесін шешудің тиімді жолы магнетитті отырғызуға қаңқа болатын арзан және табиғи саз материалдарын таңдау болып табылады. Қазақстанда саз минералдарының көптеген кен орындары бар. Шығыс-Қазақстан облысындағы Таған кен орнының бентонит саздары, Оңтүстік Қазақстандағы Қыңырақ кен орнының опокалары және Құлантау кенінің вермикулит саздары магнетит тасушылары ретінде қолданыла алады. Бұл силикаттық минералдар микрокеуекті, сорбциялық сыйымдылықтары мен ионалмасу қасиеттері өте жоғары. Ионалмасу қасиеттерді  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  және  $H^+$  катиондары қамтамасыз етеді, олардың ішінде  $Na^+$ ,  $K^+$  мен  $H^+$  катиондары жоғары белсенділікке ие. Ал ағзамен үйлесімдікті қамтамасыз ететін бұл жүйелердің ұтымдылығы – бетінің лиофилділігі. Сондықтан Қазақстан саздарының құрылымында магниттік

нанобөлшектер синтездеу арқылы композиттік сорбенттер алу өзекті мәселе болып табылады.

**Жұмыстың мақсаты:** Саз минералдарының магниттік композиттерін алу, оларды тұрақтандыру және адсорбциялық қабілеттерін анықтау.

Қойылған мақсатқа жету үшін келесі **міндеттерді** орындау қажет:

1. Бентонит, опока және вермикулит қабатаралық кеңістіктігіне магнетит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) нанобөлшектерін синтездеу және олардың құрамындағы магнетиттің оңтайлы мөлшерін табу;

2. Саз-магнетит композиттерінде магнетит нанобөлшектерінің силикаттық минералдармен өзара әрекеттесу механизмін анықтау;

3. Синтезделген магниттік композиттерді химиялық құрамы, фазалық күйі, бөлшектерінің өлшемдері, беттік заряды және магниттік қасиеттері бойынша сипаттау;

4. Саз-магнетит композиттерінің адсорбциялық қабілеттерін бағалау және адсорбциялық үрдісті оңтайландыру.

**Зерттеу нысандары:** Магнетит бөлшектері, бентонит, опока және вермикулит негізінде алынған магниттік композиттер.

**Зерттеу пәні:** Магнетит пен саздар негізінде жаңа композиттердің синтезі және олардың бетінде жүретін адсорбциялық үрдістер.

**Зерттеу әдістері:** Рентгендифракциялық анализ, рентгенфлюоресценттік анализ, ИҚ-спектроскопия, УК-спектрофотометрия, электрондық микроскопия (ТЭМ, СЭМ), вибрациялық магнетометрия, динамикалық сәуле шашырауы (Zetasizer), БЭТ әдісі.

**Зерттеудің теориялық маңыздылығы:** Жұмыста алынған нәтижелер қасиеті алдын-ала берілген жаңа композиттер синтездеуге негіз болады. Ал адсорбциялық үрдістердің термодинамикалық және кинетикалық параметрлері бойынша алынған нәтижелер магниттік және саз минералдардың, олардың композиттерінің адсорбциялық қасиеттері туралы мәліметтерді толықтырады. Сол себепті оқу-әдістемелік құралдар ретінде қолданылуы мүмкін.

#### **Ғылыми жаңалығы**

1. Силикаттық минералдар: бентонит, опока және вермикулит қатарында магниттік наноккомпозиттер синтезделіп, олардың құрамындағы магнетит үлесі бастапқы саздардың құрамындағы Fe үлесіне тәуелділігі анықталды;

2. Саз-магнетит нанобөлшектерінің магниттік қасиеттері минералдардың  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -пен қаныққан жағдайда: БМК мен ОМК-де 32 %, ал ВМК-де 40 % магнетит үлесінде пайда болатындығы көрсетілді;

3. Саз-магнетит композиті түзілу нәтижесінде бентонит өлшемінің кішірейіп, ал опока және вермикулит бөлшектерінің өсуі композиттер түзілу барысында  $\text{Na}^+$  және  $\text{Fe}^{3+}$  иондарының алмасуы, саз минералдарының эксфолиациясы және ұсақ магнетит бөлшектері мен дисперстелген саз парақшаларының гетерокоагуляция үрдістерімен негізделді;

4. Бентонит, опока және вермикулиттің магниттік композиттерінің бетінде казкаин, тетрациклин дәрілік заттарының, метилен көгі бояуының және  $\text{Cu}$  (II) иондарының адсорбциясы саз минералдарының  $\text{SiO}_2$  топтары бойынша



жүреді, сонымен қатар тетрациклиннің адсорбциясында  $Fe^{3+}$  иондары бойынша комплекс түзу механизмі, ал метилен көгінің адсорбциясында силикат топтарымен Н-байланыстар түзу орын алады, ал магнетит бөлшектері жүйеге магниттік қасиет береді;

5. Саз–магнетит композиттерін полиакрил қышқылымен тұрақтандыру олардың адсорбциялық қабілеттерін жоғарылататындығы анықталды;

6. Адсорбциялық үрдістердің бентонит пен опоканың магниттік композиттерінде эндотермиялық, ал вермикулиттің композиттерінде экзотермиялық екендігі көрсетілді және бұл айырмашылық вермикулиттің химиялық құрамы мен құрылымындағы ерекшеліктермен негізделді.

**Жұмыстың негізділігі мен нақтылығы** нәтижелерді заманауи физика–химиялық талдау әдістерін қолдану арқылы алумен және оларды осы саладағы әдебиеттерді қолдану арқылы талқылаумен дәлелденеді. Барлық зерттеулер жүргізу барысында сертификатталған әдістемелер мен МемСТ қолданылды. Зерттеу барысында қолданылған құралдар мен материалдар нормативті құжаттардың талаптарына сәйкес келеді.

**Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы**

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым Министрлігі қаржыландырған «Қазақстанның бентонит саздары негізінде магниттік сорбенттер алу технологиясын даярлау» тақырыбында ғылыми жоба шеңберінде орындалды (2015-2017 ж.ж., МТ № 0115РК00446).

**Қорғауға ұсынылған негізгі мәліметтер:**

- Саздардың пакетаралық кеңістігінде магнетит нанобөлшектерін синтездеу олардың агрегаттану нәтижесінде саздардың эксфолиациясына апарды;

- Бентонит, опока және вермикулиттің магниттік композиттерінің түзілуінде саз минералдарының  $\equiv SiO^-$  топтары мен магнетиттің  $FeO^+$  топтарының электростатикалық әрекеттесулері анықтаушы рөл ойнайды;

- Магнетит нанобөлшектерінің саздар құрылымына енуі олардың рентгендік дифрактограммаларында  $2\theta$  бұрышының  $30,09$ ;  $35,47$ ;  $57,6$  және  $74,22^\circ$  мәндерінде жана шыңдардың, ИҚ спектрлерінде  $1405\text{ см}^{-1}$  аймағында Fe-O байланысын сипаттайтын жұтылу жолағының пайда болуымен және  $\zeta$ -потенциалдың терістігінің кемуімен сипатталады;

- Вермикулит-магнетит композиттерінің ерекше физика-химиялық және адсорбциялық қасиеттерінің себебі бұл минералдың құрамындағы Fe үлесінің басымдығымен негізделеді;

- Саз–магнетит композиттерін полиакрил қышқылымен тұрақтандыру олардың адсорбциялық қабілеттерін жоғарылатады;

- Саз-магнетит композиттері бетінде адсорбцияланған заттарды ортаның рН-ын төмендету арқылы босату регенерациядан өткен адсорбенттерді қайталап қолдануға мүмкіндік береді.

**Зерттеу нәтижелерінің практикалық маңыздылығы**

Жұмыстың нәтижелерінің практикалық маңыздылығы жоғары адсорбциялық сыйымдылыққа ие магниттік саз композиттерін синтездеу және

олардың қасиеттерін реттеу болып табылады. Практикалық қолданылу мүмкіндігі жылжу траекториясы магниттік өріс арқылы реттелетін дәрілік заттардың тасымалдағыштарын және өндірістің қалдық суларын бояулардан, ауыр метал иондарынан тазалайтын жоғары эффективті сорбенттер алуға және оларды сипаттауға негізделген. Аталмыш сорбенттер химияда, фармацевтикада, азық-түлік өндірісінде, қоршаған ортаны қорғау саласында қолданыс табуы мүмкін. Сонымен қатар саз-магнетит композиттерін алу мен қолданудың экономикалық ұтымдылығы шикізаттардың қолжетімділігінде.

### **Жұмыстың нәтижелерінің талқылануы**

Негізгі мәліметтер келесі халықаралық конференциялар, семинарлар мен форумдарда баяндалды: Химия және химиялық технология бойынша IX халықаралық Бірімжанов съезі (Алматы, 9-10.12. 2016); «Фараби Әлемі–2017» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы (Алматы, 11-12.04. 2017); «Функционалды наноматериалдардың химиялық технологиясы» Ресей химия-технологиялық университетінің халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясы (Ресей, Москва, 01.12.2017.); XVI International Clay-2017 Conference (Granada, Spain, 2017); 3<sup>rd</sup> Conference on Green and Sustainable Chemistry (Germany, Berlin, 13-16.05.2018); V International Conference on Colloid Chemistry and Physico-Chemical Mechanics (Saint Petersburg, 10-14.09. 2018); 8th Conference “Bubble and Drop” (Bulgaria, Sofia, 24-28.06. 2019); «Органикалық заттар мен материалдардың химиясы мен технологиясының заманауи проблемалары» халықаралық конференция (Алматы, 5-6.12. 2019).

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері 14 ғылыми жұмыстарда жарияланды, соның ішінде:

- 4 мақала ҚР Білім және ғылым саласындағы бақылау комитетінің бекітілуімен ұсынылған журналдарда;
- 1 мақала Scopus базасына кіретін журналда;
- 1 мақала ҚР Ақпарат және қоғамдық даму Министрлігінде тіркелген журналда;
- 8 жұмыс халықаралық конференциялар, семинарлар материалдарында, оның ішінде 5 шетелдік конференция материалдарында жарияланды.

**Ізденушінің қосқан үлесі** міндеттердің теориялық негізделуінде, зерттеудің қойылуы мен бағытын таңдауда, зерттеу әдістерін анықтауда және алынған нәтижелерді талқылау мен қорытындылауда.

### **Диссертацияның құрылымы мен көлемі**

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 3 бөлімнен: әдеби шолудан, эксперименттік бөлімнен, алынған нәтижелерді талқылаудан, қорытындылардан, қолданылған әдебиет тізімінен және қосымшалардан тұрады. Диссертацияның жалпы көлемі 138 бет, 176 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 81 сурет және 19 кесте берілген.

## **1 ӘДЕБИ ШОЛУ**

### **1.1 Магнитті нанобөлшектер**

Магнитті нанобөлшектер (МНБ), соның ішінде темір оксиді биомедициналық мақсатта кеңінен қолданылады, мысалы, магнитті резонансты томографияда контрастілеуді күшейту және диагностикалық сезімталдықты арттыру [1-3], биогендерді мақсатты жеткізу [4, 5]. Өндірісте ағын сулардағы мұнай өнімдері мен ауыр металдарды тазартуда қолданылады [6-9]. Темір оксидтерінің магниттік нанобөлшектері аналитикалық химияда үлкен қызығушылық тудырады. Олардың негізінде әртүрлі типтегі химиялық және биосенсорлар жасалды [10]. Бұл магнетит нанобөлшектерді сыртқы магнит өрісін қолдана отырып олардың құрылымын және қозғалысын бақылау мүмкіндігін көрсете алуына байланысты. Қазіргі уақытта магнитті нанобөлшектердің кең ауқымы синтезделді: металдарға негізделген (Co, Fe, Ni), темір оксидтері және ферриттер ( $MgFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ) [11, 12].

Магниттік нанобөлшектер мен олардың қолданылуы тақырыбына шолулар мен монографиялар көптеп кездеседі [8-11].

Темір оксидтерінің кеңінен таралған түрлері гематит, маггемит және магнетит болып табылады [13, 14]. Магниттік және токсикологиялық қасиеттерін талдауда темір оксидтер негізіндегі нанобөлшектер айтарлықтай эффективті және магниттілігі жоғары, ол никель, кобальт және тағы басқа элементтердің негізіндегі аналогтармен салыстырғанда едәуір аз улылыққа ие [15]. Темірдің оксид түрлерінің ішінде магнетит медицинада магнитті-резонанстық томография (МРТ) мен айнымалы магнитті өрістегі гипертермия үшін контрастілеу агент ретінде эффективті қолданылуға ең оңтайлы болып табылады.

Магниттік нанобөлшектерді алу үшін көптеген химиялық әдістер қолданылады, мысалы тұнбаға түсіріп тұндыру әдісі, гидротермиялық әдіс [16], термиялық ыдырау әдісі [17], конденсациялық әдісі [13], микроэмульсиялық синтездеу [18], золь-гель синтезі [19], сонохимиялық реакциялар [20] және т.б. Магниттік нанобөлшектерді синтездің ең қарапайым әдісі негіз қатысында екі және үш валентті темір тұздары ерітінділерінен химиялық тұндыру реакциясы болып табылады [21, 22], ал алынған нанобөлшектер монодисперсті болып келеді.

### **1.2 Магнитті сорбенттердің қолданылуы**

Магнитті сорбенттер медицинада, қоршаған ортада, азық-түлік өнірісінде және экологияда эффективті сорбенттер ретінде кеңінен қолданылуда. Зерттеулердің нәтижелері қоршаған орта объектілерінен, азық-түлік өнімдері мен биологиялық объектілерден органикалық қосылыстарды концентрлеу және бөлу үшін магнитті сорбенттерді қолдану бойынша бірқатар әдеби шолуларда көрсетілген [23-30]. Сонымен қатар магнитті сорбенттер пестицидтердің магнитті қатты фазалық экстракциялау тәсілдері (МКФЭ) үшін пайдалануға арналған [26].

Медицинада магниттік нанобөлшектерді қолдану салаларының бірі—дәрі-дәрмекерді әдірісті жеткізу. Оның негізгі артықшылықтары – организмнің басқа органдары мен жүйесіне дәрінің улы әсерін азайту мүмкіндігі, градиентті магнит өрісі арқылы дәрі енгізілген нанобөлшектерді белгілі бір орында ұстау және бағыттау мүмкіндігі болып табылады [26, 27]. Жеткізілетін дәрі – дәрмектерді магнит өрісінде нанобөлшектерді қыздыру арқылы босатуға болады [28-30].

Жеткізудің мақсатты бағытталуы физикалық күштермен де (магниттік), нанобөлшектер бетіне антиденелердің (берілген ісікке спецификалық) конъюгирлеумен де іске асырылуы мүмкін. Бұл жағдайда магнитті бөлшектердің беттік өлшемі, заряды және қасиеттері өте маңызды, себебі, бұл олардың қандағы циркуляциясындағы болу уақытына және ағзадағы био–қолжетімділігіне әсер етеді [31]. Мысалы, жүйеге енгізуден кейін диаметрі 200 нм-ден жоғары ірі бөлшектер әдетте механикалық фильтрация көмегімен көк бауырмен жұтылып, соңында фагоциттермен жойылады, бұл қандағы циркуляция уақытын айтарлықтай азайтады [32]. Басқа жағынан, диаметрі 10 нм-ден кем бөлшектер тамырлар мен бүйрек арқылы жойылады. Өлшемі 10 нм-ден 100 нм-ге дейінгі бөлшектер қантамыр ішілік енгізуге ең оңтайлы және қан айналымында ұзақ уақыт болуды қамтамасыз етеді. Магнитті нанобөлшектер плазма ақуыздарын адсорбциялайды. Магнетит нанобөлшектер бетін полоксамер және полиэтиленгликоль (ПЭГ) сияқты амфифильді полимерлі беттік-активті заттармен қаптау нанобөлшектерде ақуыз адсорбциясын төмендетеді, сол арқылы олардың қанда айналым уақытын айтарлықтай арттыруға болады [32, 33].

*Магнитті қатты фазалық экстракция тәсілінде.* Бірінші кезеңде сынама ерітіндісіне магниттік сорбент қосылады және анализтердің адсорбциясы үшін қажетті уақыт аралығында араластырылады. Содан кейін сорбент ерітіндіден сыртқы магнит өрісін қолдану арқылы бөлінеді. МҚФЭ талданатын үлгінің сулы ерітіндісіне (10-250 мл) магниттік сорбенттің салыстырмалы мөлшерін (4-500 мг) қосу арқылы «off-line» режимінде жүзеге асырылады. Кейбір жағдайларда талданатын үлгінің көлемі 500- 5000 мл, ал сорбент массасы 500-800 мг-дейін арттырылуы мүмкін.

МҚФЭ-да пайдаланылатын үлгіні дайындау бірнеше кезеңдерді қамтиды: қолайлы еріткіш арқылы магниттік сорбенті жуып активтендру, белгілі бір уақыт аралығында талданатын ерітіндіні сорбентпен шайқау, магнитпен сорбентті бөлу, мақсатты компоненттердің және талданатын ерітінділері қалдықтарын жуып кептіру.

МҚФЭ әдістерін оңтайландырудың маңызды бөлігі аталған сатылардың әрқайсысында еріткішті таңдау. Еріткішті таңдағандағы артықшылық, шайылу сатысында сандық десорбцияны еріткіштің минималды көлеммен қамтамасыз ете алады.

МҚФЭ-ті соңғы жылдары іске асырудың дәстүрлі әдісімен қатар, магнетит сорбенттері дисперсиялық сұйық микроэкстракциямен [33, 34] ұштастыра отырып қолданылады. Алғашқы кезеңде талдауға арналған ерітіндіге экстрагент (суда нашар немесе мүлдем араласпайтын органикалық

еріткіш) және диспергаторлық ерітінді (органикалық полярлы еріткіш, сумен араластырылған және экстрагентті ерітуге қабілеті) қосылады және алынған эмульсия бірнеше минут бойы шайқалады. Содан кейін эмульсияға мақсатты анализдерді бөліп алатын магнетитті сорбент қосылады. Бірқатар жағдайларда бірінші кезеңде экстрагент ретінде иондық сұйықтық қолданылады [35-38].

Биологиялық объектілерде магнитті қатты фазалық экстракция арқылы көбінесе зәрден, кейде плазмадан және қан сарысуынан дәрілік қосылыстарды бөлу үшін қолданады [39-45].

### 1.3 Магнетит нанобөлшектерін синтездеу

*Тұнбаға түсіріп тұндыру әдісі.* Бұл әдіс бөлме температурасында немесе қалыпты қыздыру кезінде  $pH > 11$  сілті ерітіндісімен араластыру арқылы (қарқынды араластыру кезінде) темірдің  $+3$  және  $+2$  тұздарының сулы ерітіндісін 2:1 молярлық қатынасында дайындауға негізделген.

Реакция келесі теңдеу арқылы сипатталады [46]:



Магнетиттің ауадағы оттегімен маггемитке дейінгі тотығу реакциясы тізбекті реакция болуы мүмкін:



Темір тұздарының ерітіндісін қосып, инертті газды (азот немесе аргон) қатысында, сілті ерітіндісі арқылы реакцияны жүргізуге болады. Алайда, кейбір зерттеулерде қоса тұндыру арқылы алынған магнетитті нитрат иондарын қосу арқылы қышқыл ортада маггемитке дейін тотықтыру сипатталған [47]. Түзілген бөлшектер ерітіндіден магниттік декантация жолымен бөлінеді және электростатикалық тұрақтандыру үшін орташа концентрацияланған негіз немесе қышқыл ерітіндісімен өңделеді. Тұрақтандыру тұздардың тұнбаға түсіу сатысында қандай да бір беттік-активті затты (БАЗ) қосуға негізделген.

Синтез параметрлерін, әсіресе, реагенттердің концентрациясын, темір тұздарының табиғатын (хлорид, сульфат, нитрат, перхлорат), негіз типтерін ( $NH_4OH$ ,  $NaOH$ ), ортаның иондық күшін мен  $pH$ -ын, температураны, оттегінің болуын, беттік белсенді заттарды қосуды және т.б. өзгерту арқылы 5 нм-ден 100 нм дейінгі өлшемді магнетит бөлшектерін алуға болады. Сонымен қатар, реакциялық қоспаға қосымша сутек пероксиді, калий немесе натрий нитраты сияқты тотықтырғыштар қосады [46].

Тұнбаға түсіру үрдісінің негізгі артықшылығы нанобөлшектердің үлкен мөлшерін синтездеуге болады. Алайда, бұл жағдайда бөлшектердің өлшемі бойынша таралуын бақылау шектеулі. Тұнбаға түсіру үрдісі екі кезеңнен тұрады: зат концентрациясы критикалық қанығу кезінде орын алатын шапшаң түйін түзу үрдісі [46, 48], одан кейін кристалдың бетіне ерітілген заттардың диффузисы арқылы түйіндердің баяу өсуі жүреді. Темір оксидінің монодисперсті нанобөлшектерін алу үшін түйін түзілгеннен кейін оның өсуін

болдырмау қажет [49]. Аса қаныққан ерітінділерде, яғни түйіндер бір уақытта қалыптасқан жағдайда олардың ары қарай өсуі, үлкен өлшемді бөлшектердің пайда болуына әкеледі [50].

Әдетте өлшемі мен полидисперстілікті бақылау өте қысқа уақытта іске асырылуы мүмкін, себебі бөлшектердің түпкі саны түйін түзу үрдісінің аяқталуымен анықталады. Бірқатар зерттеулерде әр түрлі факторлардың әсерінде алынатын бөлшектердің өлшеміне, магниттік сипаттамаларына немесе беттік қасиеттеріне әсері қарастырылған [51]. Нанобөлшектердің өлшемі, пішіні және рН-ын реттеу, иондық күшті, температураны, тұздарды табиғаттын (перхлораттар, хлоридтер, сульфаттар және нитраттар) немесе Fe(II)/Fe(III)-тің қатынасын реттеу арқылы өзгертілуі мүмкін. Әртүрлі параметрлердің тұздардың қоса тұну үрдісіне (ортаның құрамы, Fe(II)/Fe(III)-тің қатынасы, температура, оттегінің қатысуы), әр түрлі параметрлер бөлшектердің магниттік қасиеттері мен өлшеміне әсері зерттелінген [52].

Қоса тұну үрдісінде тұрақтандырушы қоспаларды пайдаланбай сілтілі ортада FeCl<sub>2</sub> және FeCl<sub>3</sub> тұздарын қоса тұндыру арқылы темір оксидінің суперпарамагнитті бөлшектерінің тұрақты үлгісі алынды [41, p.2259]. Бастапқы синтезде, магнетиттің бөлшектері (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) шамалап алғанда сфералық пішінді, ал олардың өлшемі 8 нм-ді құрады [53]. Бұл үрдістің параметрлерін мұқият зерттеу реакция шығымына, нанобөлшектердің өлшемі мен полидисперстілігіне алынған негіз түрінің (аммиак, метиламин, натрий гидроксиді), рН шамасының, катиондар қоспасының және Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> арақатынасының әсерін көрсетуге мүмкіндік берді [53].

[54] жұмыстағы зерттеулер нанобөлшектердің пішіні нанобөлшек беттік заряд тығыздығының өзгерісіне байланысты екенін көрсетті. [55] жұмыста сілтілі және қышқыл ерітінділердегі магнетит нанобөлшектерінің өлшемдерінің тәуелділігі және оның коллоидты тұрақтылығы толықтай зерттелінген және магнетит / гематит / Fe(II) жүйесіндегі тотығу–тотықсыздану тепе–теңдігінің диаграммасы жасалынған. Тұз қышқылының ерітіндісінде (рН: 1,7-4,6) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> нанобөлшектерінің орташа гидродинамикалық диаметрі (динамикалық жарық шашырату әдісімен анықталған) 82 нм-ді, тетраметиламмоний ерітіндісінде (рН: 9,4-12,2) - 58 нм-ді құрайтыны, ал рН: 2-4 және 10-12 аралығында тұрақтырақ дисперсиялар түзілетіні анықталған. Бөлшектер су, май және органикалық еріткіштер сияқты полярсыз сұйықтықтарда дисперсиялану мүмкіндігін атап өткен маңызды, бұл магниттік эмульсиялар, капсулалар, липосомалар алуға мүмкіндік береді [50-52].

Қоса тұндыру үрдісінде цитрат иондарының концентрациясын арттырып қосу нанобөлшектер өлшемін 8 нм-ден 3 нм-ге дейін азайтуға мүмкіндік беретіні көрсетілді [56]. Цитраттың қоспаларының эффектін екі үрдіспен түсіндіруге болады: 1) цитраттың темір иондарымен комплекс түзуі нуклеацияның алдын алады; 2) түйіндік бөлшектерге цитраттың адсорбциясы гидролизге мүмкіндік туғызады, бұл өз алдына бөлшектердің өсуін баяулатады. Бөлшектер өлшемін электролит немесе тұндырғыш ерітіндісін қосу арқылы өзгертуге болады, осының нәтижесінде үлкенірек монодисперсті бөлшектер тұнбаға түседі [53].

$Fe^{2+} / Fe^{3+}$  иондарының қатынасы тұндырылған наноөлшемді бөлшектердің құрамына, өлшеміне, морфологиясына және магниттік қасиеттеріне әсер етеді. Осылай, бөлшектердің орташа өлшемі  $Fe^{2+} / Fe^{3+}$  иондарының қатынасы жоғарылаған сайын артады [57]. Магнетит бөлшектерінің орташа өлшемі қышқылдық ортаның иондық күшіне айтарлықтай тәуелді болады [58]. Осылай, рН-пен иондық күш жоғарылаған сайын бөлшектердің өлшемі мен өлшем бойынша таралу ені соғұрлым төмендейді, себебі бұл параметрлер кристалл бетінің химиялық құрамын, яғни электростатикалық зарядын анықтайды [49, p.130]. Кейбір басқа факторлар да нанобөлшектердің өлшеміне ықпал етеді, мысалы, араластырудың жылдамдығын көбейту нанобөлшектердің өлшемінің төмендеуіне алып келеді. Осы сияқты, реакциялық қоспаға негізді араластырғанда өлшем мен полидисперстіліктің төмендеуі байқалады [58, 59]. Магнетит бөлшектерінің түзілуі температураның өсуімен төмендейтіні көрсетілген [60]. Азот газы қатысында реакцияны өткізу магнетитті тотығудан ғана қорғап қоймай, сонымен бірге оттегі қатысындағы синтездермен салыстырғанда бөлшектер өлшемін төмендетеді [61]. Әдістің қарапайымдылығы мен оның кең ауқымда пайдаланылуына қарамастан, реакцияның жүру механизмі және магнетит нанобөлшектерінің өлшемі мен тұрақтылығына әсер ететін факторлармен байланысты сұрақтар қазіргі уақытқа дейін шешімін таппаған.

*Термиялық ыдырау әдісі.* Термиялық ыдырау әдісі темірдің металлорганикалық қосылыстарын тұрақтандырғыш беттік-активті заттар (БАЗ) қосу арқылы жоғары температурада қайнайтын (250-300 °С) органикалық еріткіштерде ыдыратуға негізделген. Ол нанобөлшектерді өлшем бойынша өте аз көлемде бөліп алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар изотермиялық ұсталым уақыты, прекурсордың ыдырау температурасы, беттік-активті заттар концентрациясы және т.с.с. сияқты тиісті синтез параметрлерін таңдау кезінде олардың өлшемдерін (яғни, қасиеттерін) айтарлықтай дәрежеде басқаруға мүмкіндік береді.

Темір прекурсоры ретінде жиі темір пентакарбонилы ( $Fe(CO)_5$ ), темір ацетилацетонаты ( $Fe(acac)_3$ ), темір N–нитрозо–N–фенил гидроксилламині ( $Fe(sup)_3$ ) қолданылады [62]. Еріткіштер ретінде бифенилді, бензилді немесе октилді эфирлер, октадацен, триоктиламин алынады. Беттік-активті заттар ретінде: пальмитин, стеарин, олеин май қышқылдары, олеиламин және гексадециламин қолданылады.

Синтез барысында тотығу–тотықсыздану үрдістері орын алуы мүмкін. Осылайша, темір пентакарбонилі  $Fe(CO)_5$  ыдырауы кезінде бірінші сатыда тотықтырғыш триметиламин тотығын  $(CH_3)_3NO$  қосу арқылы оксидке айналдыратын металдың нанобөлшектері пайда болады. Прекурсорлардың катиондық орталықтармен ыдырауы (мысалы, темір 3–ацетилацетонат) тікелей темір (III) оксидінің түзілуіне алып келеді, бірақ магнетит алу үшін тотықсыздандырғыш реагентін, мысалы 1,2–гексадекандиол қосу қажет [63].

Осы әдіс шеңберінде температураны (тиісті қайнау нүктесі бар еріткішті таңдау арқылы) және синтездеу уақытын өзгертуге болады [62]. Бұл бөлшектерді кең диапазонда (3-50 нм) алуға мүмкіндік береді.

Бұл әдістің негізгі артықшылықтарының бірі алынатын бөлшектердің өлшем бойынша өте аз таралуы және әртүрлі морфологиялы (сфералық, текше, октаэдрлы) бөлшектерді алу мүмкіндігі болып табылады. Негізгі кемшіліктеріне жоғары температура, инертті атмосфераның міндетті түрде болуы, органикалық ортада синтез жүргізу жатады.

*Микроэмульсия әдісі.* Микроэмульсия – термодинамикалық тұрақты изотропты дисперсия, онда бір сұйықтықтың, мысалы судың, микродроплеттері беттік-белсенді зат молекулаларының монокабатымен қоршалған, оның гидрофобты бөлігі екінші сұйықтыққа бағытталған, мысалы октанға. Осылайша, су : БАЗ молярлық қатынасы арқылы кері мицеллалар пайда болады [63]. Егер темір оксиді түзілуі үшін екі микроэмульсияларды ондағы реагенттермен араластырса, мицеллалар біртіндеп соқтығысып, бірігеді және қайтадан ажырап кетеді. Соңында, оларға ацетон немесе этанол қосу арқылы магнетит немесе маггемит нанобөлшектерінің тұнбалары түзіледі.

Әлбетте, алынатын бөлшектердің өлшемі (сфералық) нанореактор ретінде әрекет ететін кері мицелла (1-50 нм) өлшемімен шектеледі. Сонымен қатар, өлшемге бастапқы реагенттердің алынған қатынастары әсер етеді. Темірдің көзі ретінде әдетте оның суда еритін тұздары алынады олар: нитраттар, сульфаттар, хлоридтер; ОН–иондары ретінде, сәйкесінше, органикалық фазада еритін негіздер ретінде олеиламин, метиламин және циклогексанамин пайдаланылады. Микроэмульсия әдісінде пайдаланылатын беттік-активті-заттарға натрий додецилбензолсульфонаты, цетилтриметиламмоний бромиді жатады [64].

Әдістің артықшылығы алынған нанобөлшектердің өлшемі бойынша аз таралуы болып табылады. Әдістің кемшіліктеріне беттік-активті заттардан тазартудың күрделілігі, қоса тұндыру мен термиялық ыдыраумен салыстырғанда нанобөлшектердің шығымы өте төмен.

*Гидротермиялық әдіс.* Гидротермиялық синтез жоғары температурада (әдетте 130÷250 °С) және қысым да (0,3÷4 МПа) автоклавтарда жүргізіледі, сонымен қатар қоспаны қыздыру үшін микротолқынды сәулелену қолданылады [65]. Жоғары температуралар өлшем бойынша аз таралатын нанобөлшектердің түзілуіне алып келетін тез өнім түзілуге мүмкіндік береді. Әсіресе, [66] әдебиетте диаметрі 9 нм сфералық пішінді магнетиттің монодисперсті бөлшектерін алу үрдісі сипатталады. Темір оксидтерінің нанобөлшектерін алу үшін қоса тұну әдісі қолданылып, бастапқы реагенттер пайдаланылады.

Гидротермиялық әдіс нанобөлшектердің геометриясы мен өлшемін кең диапазонда (10-100 нм) реакция уақыты, температура, реагенттердің концентрациясы мен стехиометриялық құрамы, еріткіш түрі, прекурсор қосу сияқты тәжірибелік параметрлерді оңтайландыру арқылы басқаруға мүмкіндік береді.

Әдістің кемшілігі болып табылатын жоғары температуралар мен қысымдарды қолдану қажеттілігіне қарамастан, қолдану монодисперсті бөлшектерді алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар әдетте кристалдығын жақсартады және шамасын көлемді фазаға сәйкес мәнге жақындата отырып, қанығудың магниттену мәнін жоғарылатады.



*Конденсациялық әдістер.* Металдардың қаныққан буынан нанобөлшектерді синтездеу әдісінің негізінде классикалық нуклеация теориясы жатыр. Онда жаңа фазаның туындайтын кластерлерін сфералық сұйық тамшы түрінде түсіндіреді. Нанобөлшектерді (кластерлерді) алу үшін металл буландырудың әр түрлі жолдарын қолданады: лазерлік буландыру, термиялық буландыру, плазмада буландыру, күн энергиясы астында буландыру [67-70]. Жоғарыда аталып өткен металды буландыру әдістері газ фазасында нанобөлшектердің физика–химиялық қасиеттерін анықтауға, сонымен қоса тұндыру барысында алынған ұнтақтар немесе қабықшалардың қасиетін анықтауға мүмкіндік береді. Соңғы кездері нанобөлшектерді синтездеу үшін криогенді әдісті қолдана бастады [71]. Бұл жағдайда металл және металл қосылыстарының атомдарының конденсациясы криогенді матрицада төменгі температураларда және инертті газ ортасында жүреді. Берілген әдіс құрамымен құрылысы бойынша біртекті және кеуектерімен морфологиялық кемшіліктері жоқ химиялық өте таза нанобөлшектер алуға ыңғайлы әдіс.

Термиялық буландыру әдісінің классикалық нұсқасында металл немесе күйма мөлшерін аргон немесе гелийдің тоғында вольфрам қайықшада қыздырады. Буланатын металдың атомдары инертті газдың атомдарымен қақтығысқан кезде өзінің энергетикалық энергиясын жоғалтады да кластерлерге бірігіп, салқындатылатын төсемде нанодисперсті ұнтақ түрінде конденсирленеді. Буландыру жылдамдығын, температурасын, газ қысымымен құрамын өзгерте отырып, бөлшектер өлшемін 3-100 нм аралығында басқаруға болады. Құрылымын ашпай және үлгіні алмай тұрып, нанобөлшектерді бірнеше минут инертті газ және оттегі қоспасының астында өткізу арқылы пассивтейді. Әсіресе, осы әдіспен құрамы Fe–M (M=Ni, Mn, Pt, Cr, Mg, Co) гетерометалдық нанобөлшектер (~30 нм) алынды [16, p.15, 17, p.330]. Fe–Cr жүйесінің мысалында Cr атомы 47,7 % мөлшерде болса, нанобөлшектер тетрагональды торы бар тұрақты  $\sigma$ -фазасы басым болатынын байқауға болады. Fe–Cr күймасының жағдайында температураны 440-830 °C аралығында көрінеді [72]. Термиялық ыдырау және қоса тұндырумен салыстырғанда нанобөлшектердің бірдей өлшемді, бірақ әр түрлі пішіндері алынады.

#### **1.4 Нанобөлшектерді тұрақтандыру үшін пайдаланылатын тәсілдер**

Коллоидты жүйелерді биомедициналық мақсатта қолдануда олардың ерекше мәнге ие тұрақтылығы болып табылады. Тұрақтандыру мақсатында магниттік нанобөлшектердің бетін органикалық, бейорганикалық табиғатты материалдармен қаптайды [71-73]. Биомедициналық мақсатта қолдануда беттік модификацияланған нанобөлшектердің жоғары иондық күші биологиялық орталардағы олардың тұрақтылығын ғана қамтамасыз етіп қоймай, сонымен қатар нанобөлшектердің биосәйкестілігін, объектілермен өзара әсерлесуін басқаруға мүмкіндік береді [74]. Нанобөлшектердің бетін модификациялау үшін органикалық материалдар [74, 75], кремний диоксиді [37, p.244] немесе алтын [75] сияқты бейорганикалық материалдар да пайдаланады. Мұндай тұрақтандырғыштар қос міндет атқарады: біріншіден, нанобөлшектердің агрегациясына және магнетиттің тотығуына кедергі келтіреді; екіншіден,

биомедициналық қолданыстар үшін әр түрлі спецификалық лигандтармен бетті модификациялауға мүмкіндік береді. Осы жағдайда бетті модификацияландыру үшін функционалдық молекулалар ретінде инсулин [76], трансферрин [77] және т.б пайдаланылады.

*Төмен молекулалық тұрақтандырғыштар.* Функционалдық топтары бар карбоксилаттар, фосфаттар және сульфаттар секілді төмен молекулалы заттар магнетиттің бетімен байланыса алатыны белгілі [38, p.1613, 78]. Магнетит нанобөлшектерінің беті беттік байланыстардың стехиометрлік қаныққандығына және бөлшек бетінің қисықтығына байланысты бір немесе екі карбоксил топтарымен координациялық байланыс түзу үшін сулы дисперсияда цитрат–иондарының адсорбциясымен тұрақталуы мүмкін [53, p.2279]. Карбоксилат иондары темір оксиді нанобөлшектерінің өсуіне және оның магниттік қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Маггемит бөлшектерінің өлшеміне цитрат–иондарының әсері зерттелген [37, p.244]. Темір оксиді синтезінде гумин қышқылының концентрациясының өсуі темір оксидінің кристалдануын айтарлықтай төмендеуіне алып келеді [77]. Одан басқа, цитрат қатысында бет геометриясының өзгерісі жүреді, бұл басқа зерттеулермен расталған [78]. Және сулы ортада темір оксиді негізіндегі нанобөлшектерді тұрақтандырғыш ретінде димеркаптосукцин қышқылы [42, p.823] пайдаланылған.

Соңғы кездері қоса тұндыру арқылы алынған магнетит немесе ферриттердің нанобөлшектеріне олеин қышқылын қосу арқылы гидрофобты магнитті сұйықтықтар алынған [39, p.389]. [79] жұмыста олеин қышқылының гидрофильді магнетитті нанобөлшектермен қоса тұндыру үрдісіндегі май қышқылдары қатысының нанобөлшектер өлшемі мен монодисперстілігіне әсері егжей–тегжейлі қарастырылған.

*Жоғары молекулалық тұрақтандырғыштар.* Сулы ортада синтез жасау ең алдымен медицинада және биологияда қолдануға арналған магниттік нанобөлшектерді дайындауға бағытталғандығын ескере отырып, тұрақтандырудың ең тиімді және перспективті әдістерінің бірі әр түрлі полиэлектролиттерді қолдана отырып беттік модификациялау.

Бірінші тәсіл нанобөлшектерді синтездеу үрдісіне полимер қосу арқылы тұрақтандыру. Мысалы, декстран қатысында қоса тұндыру әдістемесі жасалды [80]. Екінші тәсіл жаңадан синтезделген магниттік бөлшектердің бетіне полимерді егуден тұрады [81]. Нанобөлшектерді сулы ерітінділерде полиэлектролиттермен тұрақтандыру, әдетте, органикалық макромолекулалардың функционалдық топтарының нанобөлшектер бетімен өзара әсер ету есебінен жүзеге асады.

Ең жиі кездесетін полиэлектролиттер полиамидтер, полиқышқылдар, полиспирттер, ақуыздар немесе сирек кездесетін бірнеше функционалдық топтары бар әртүрлі блок–сополимерлер [37, p.245, 82] болып табылады. Полимерлік материалдарды синтетикалық және табиғи деп бөлуге болады. Поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, поливинил спирті және т.б. негізіндегі полимерлер синтетикалық полимерлі жүйелердің типтік мысалдары болып табылады [83]. Полиэтиленгликоль–гидрофильді, суда еритін,

биоүйлесімді полимер. Кейбір зерттеушілер темір оксиді нанобөлшектерінің үйлесімділігі және қан ағымда олардың айналып жүру уақыты жоғарылау үшін полиэтиленгликолді қолдану туралы мәлімет берген [84, 84].

Нанобөлшектерді тұрақтандыру үшін басқа полимерлер полиметакрил қышқылы [84], поливинилпирролидон (ПВП) [85], полиакрил қышқылы (ПАҚ) [86], этилцеллюлоза [87], поликапролактон [88] қолданылды.

Табиғи полимерлі жүйелер желатин, декстран, хитозан, пуллулан және т.б. қолдануды қамтиды [79]. [89] әдебиетте нанобөлшектерді тұрақтандыру үшін декстран және оның туындылары, крахмал, гликозаминогликандар пайдаланылған. Демек, декстран негізінен биоүйлесімділігіне байланысты тұрақтандырушы полимерлі жабын ретінде пайдаланылады [90, 91]. [92] жұмысында темір оксиді нанобөлшектерін декстранның қатысында тұрақтандыру, олардың құрылымдық қасиеттері мен магниттілігі толық қарастырылған. Талдаудың нәтижелері полимерсіз алынған бөлшектермен салыстырғанда полимердің қатысуы бөлшектердің өлшемдерін өзгертетінін көрсетеді. Декстранды таңдауда маңызды фактор темір оксидінің бетімен оңтайлы полярлы ортада өзара әрекеттесуі (негізінен комплекс түзу және сутегі байланыстары есебінен).

Бірнеше зерттеулер альгинатпен тұрақтандырылған темір оксидінің нанобөлшектерін алу әдістерін жасауға арналған [93, 94]. Осылайша алынған нанобөлшектер тұрақтылық пен суперпарамагниттік қасиеттермен сипатталатындығы көрсетілді [94]. Коллоидты тұрақтылық альгинаттың карбоксильді топтарының теріс зарядтарының салдарынан электростатикалық тебу күштерімен ғана емес, сонымен қатар олардың нанобөлшектер бетінде темір иондарымен әрекеттесуіне байланысты екені болжанады [95].

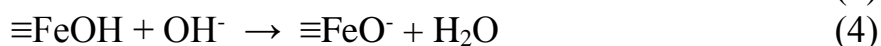
Қазіргі уақытта хитозанда ішкі капсулирленген магниттік нанобөлшектердің препараттары үлкен қызығушылық тудырады [79, р.240]. Осылайша, олеин қышқылы қатысында сонохимиялық әдіспен синтезделген Магнитті нанобөлшектерді беттік-активті зат хитозан алқылы тұрақтандырып, дәрілік заттың тасымалдағышы ретінде қолданған [50, р. 787].

### **1.5 Магнетит нанобөлшектерінің қасиеттері және параметрлері**

*Нанобөлшектердің өлшемі.* Бөлшектердің өлшемі әдетте ядро мен жабындыны қоса алғандағы бөлшектердің жалпы диаметрін көрсетеді. Ағзадағы капиллярлардың ең кішісінің диаметрі 4 мкм [95, 96] болғандықтан, одан ірі бөлшектер негізінен өкпеде ұсталады [97]. Магниттік қасиеттерге байланысты нанобөлшектердің көп бөлігі агрегациялануға бейім, яғни беттік заряды төмендейді. Осылайша беттік заряд пен қан айналымындағы бөлшектердің қызметін білу маңызды [98]. Өлшемі 4 мкм-ден кіші бөлшектер бауырға (60-90 % ) және көкбауырға (3-10 % ) түседі [99]. 100 нм-ге дейінгі ұсақ бөлшектер бауырмен (бауырдың эндотелий тесіктері 100 нм-ден 150 нм аралығын құрайды), ал өлшемі 200 нм-ден жоғары бөлшектер көк бауырмен сүзілу басым болып келеді [100]. Қорыта келгенде, бөлшек ірі болған сайын оның плазмадағы жартылай ыдырау периоды қысқарақ болады [101].

Физиологиялық жағдайда өлшемі 10 нм-ден жоғары бөлшектер эндотелияға ене алмайды [102]. Алайда бұл ену кедергісі қабыну немесе ісіктік инфильтрация сияқты патологиялық жағдайларда жоғары болуы мүмкін. Осы жағдайда енудің табалдырығы 700 нм-ге дейін артуы мүмкін. Қорыта айтқанда, нанобөлшектердің қан айналымынан жұтылуы бөлшектердің өлшеміне тәуелді, бұл «in vivo» арқылы дәлелденген [103].

*Магниттік сорбенттердің ядро–қабықша құрылымы.* Магниттік сорбенттердің ядро–қабықша құрылымын темір оксид нанобөлшектердің бетінде әртүрлі ковалентті емес немесе ковалентті бейорганикалық, органикалық қосылыстарды иммобилизациялау жолымен алады [71, p.263, 72, p. 290]. Темір оксидтерінің магниттік нанобөлшектерінің табиғаты әр түрлі қосылыстарды сорбциялау қабілеті бірінші кезекте оның бетінде гидроксил топтарының болуымен түсіндіріледі. [71, p.265] авторлардың деректері бойынша темір оксидтерінің 1 нм бетіне келетін гидроксил топтарның саны магнетит үшін 5,1-9,8-ді, ал магнетит үшін 5,0-5,2-ні құрайды. Органың рН-на байланысты темір оксидтерінің беті реакциялардың жүруі салдарынан оң немесе теріс зарядталуы мүмкін:



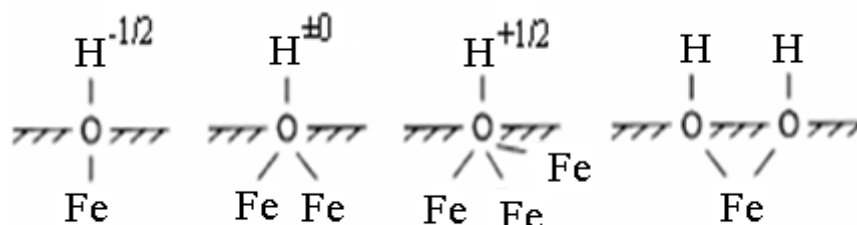
Әдеби деректерге сәйкес [57, p.71], магнетиттің изоэлектрлік нүктесі рН  $7,9 \pm 0,1$  шамасында орнайды. Магнетит бетінде гидроксил топтардан басқа адсорбциялық орталықтар ретінде координациялық қанықпаған  $\text{Fe}^{3+}$  және  $\text{Fe}^{2+}$  иондары болуы мүмкін, олар Льюис қышқылдары секілді жұптаспаған электрондық жұптары бар молекулаларды координациялайды.

Темір оксидтерін модификатор молекулаларымен ковалентті емес иммобилизациялау қарапайым және оңай жүзеге асады. Молекулалардың табиғаты мен құрылымына байланысты темір оксидтерінің бетінің активті орталықтарында электростатикалық, донорлық–акцепторлы, гидрофобтық әрекеттесу, сутекті байланыстар арқылы адсорбциялайды. Ковалентті иммобилизация үрдісінде модификатор мен тотықтың беті арасынында берік коваленттік байланыстар пайда болады.

*Магниттік бөлшектерінің беттік заряды мен беттік химиясы.*  $\zeta$ -потенциал – қатты және сұйық фазалардың бөліну шекарасында электр зарядының шоғырлануы нәтижесінде пайда болатын, зарядталған коллоидты бөлшекті қоршайтын, сұйықтықта иондардың диффузиялық қабатының шеттерінде пайда болатын электр потенциалы [104, 105]. Магнитті нанобөлшектерді электростатикалық тұрақтандыру үшін  $\zeta$ -потенциалдың жоғары мәні қажет. Егер  $\zeta$ -потенциал белгілі жүйе үшін берілген критикалық шамадан төмен болса, онда бөлшектердің агрегациясы мен қоса тұнуын болдырмау мүмкін емес. Беттік заряд қан тамырда маңызды рөл атқарады, мысалы, аттас зарядталған жасуша мембранасынан тебілу нәтижесінде теріс зарядталған бөлшектердің азырақ жұтылуы. Осыған қарамастан, егер  $\zeta$ -потенциал нөлге жақын болса, агрегаттану минималдығы жоғары болуы және

бетпен байланысуы мүмкін болады [106]. Оған қарсы, беттік заряд жоғарылаған сайын өз міндетін жақсы атқарады [107]. Беттік заряд жоғарылаған сайын бөлшектердің қан айналым жүйесінде болу уақыты азаяды [108].

Оксид бетіндегі гидроксил тобы бір, екі немесе үш Fe атомдарымен байланысуы мүмкін (сурет 1). Сонымен қатар, екі OH тобы бір темір атомымен байланысуы мүмкін. Гидроксилді топтардың байланысуы темір оксидінің кристалдық құрылымы мен морфологиясына байланысты.



Сурет 1 – Геминьды беттегі темір гидроксил топтарының формасы

Беттік гидроксил топтары шын мәнінде реакциялық қосылыстар болып табылады, олар қышқылмен немесе негізбен әрекеттесе алады. Оны басқа органикалық, бейорганикалық аниондар, протондар немесе катиондарды сулы ортада жылыту арқылы босатуға болады [107]. Потенциометрлік титрлеу және спектроскопиялық әдістер осы оксидтердің бетін сипаттайтын әдістердің бірі болып табылады [109].

### 1.6 Магнитті композиттік сорбенттер және олардың алынуы

Магниттік композит материалдары, яғни темір оксиді нанобөлшектері магниттік емес матрицаларға енгізілген композиттер соңғы жылдары МҚФЭ әдісінде сорбент ретінде жиі пайдаланылуда. Олар шикізаттың сорбциялық қасиеттерін магниттік өріс арқылы сорбция үдерісін бақылау мүмкіндігімен ерекшеленеді. Композит материалының құраушысы ретінде саздар, активтелген көмір, фуллерен оксид және т.б. сорбциялық қасиеттері бар заттар қолданылады [110-115].

TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> және ZrO<sub>2</sub> арқылы қапталған магнитті сорбенттер сәйкесінше, титан тетрагидроксидінің [51, p.3182], тетрабутил ортотранаттың [72, p.965], цирконий н-бутоксидінің [60, p.6604, 112] Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> нанобөлшектері бетінде гидролизі арқылы синтезделіп алынған. Олар фосфопептидтер [117], фосфорорганикалық пестицидтер [116] және альденронат {(4-амин-1-гидроксетилиден) бисфосфонат} [74, p.14] фосфат топтары бар дәрілік зат органикалық молекулаларды сорбциялау қасиеті жоғары екенін көрсетті.

Магний-алюминийлі қабатты магнетит сорбентін алу үшін Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> нанобөлшектері бар карбонатты ерітіндіге магний (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) және алюминий (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) тұздарын қосады. Осы негіздегі сорбентті фенол карбон қышқылдарын сорбциялауға қолданған [117].

Гидрофобты көміртек негізіндегі магнитті сорбенттерді  $Fe_3O_4$  нанобөлшектеріне көбінесе глюкозаның сулы ерітіндісін қосу арқылы гидротермиялық әдіспен алады. Синтезді автоклавта 160-200 °C температурада 3-6 сағат бойы жүргізеді, синтез үшін қоса тұндыру [112, 116] немесе сольвотермиялық [118] әдіспен алынған магнетитті бөлшектер қолданылады.

Кремний диоксиді қабатымен қапталған  $Fe_3O_4$  магниттік сорбенттерін синтездеудің ең көп таралған әдісі – этанолдағы сілтілік ортада тетраэтоксисиландардың гидролизі мен поликонденсациялануын қамтитын гельдік әдіс (Стобер әдісі) [114-116].  $Fe_3O_4$  бетінің гидроксил топтары әсерінен кремний диоксиді магнетитке байланысқан [119, 120]. Мұндай типтегі магнитті сорбенттері нуклеин қышқылдарын [114], қабынуға қарсы [115] және антидиабеттік дәрілік препараттарды [116, 120] және фталъ қышқылының эфирлерін [54, p.26] бөлу үшін пайдаланылды.

Магниттік полимерлі композиттік сорбенттер – темір оксидтерінің нанобөлшектері енгізілген полимерлі матрицаға негізделген материалдар. Осындай нанокомпозиттерді құрудың негізгі мақсаты – бірнеше компоненттерді бір материалда олардың ерекше қасиеттерімен біріктіру. Соңғы жылдары биотехнология және медицина үшін магнитті полимерлі нанокомпозиттерді алу әдістері бойынша көптеген мақалалар жарияланды [121-123].

Рентгендік дифракция және дифференциалдық термиялық талдау арқылы бикеуекті магнетит нанобөлшектерінің композиттерінде микрокеуек өлшемдері 6~16 нм-ге дейін кездесетіні анықталды. Сорбциялық зерттеулердің нәтижелері бойынша нанокомпозиттік магнетит сорбенттер, бастапқы минералға қарағанда белсенді қосылыстарға, жоғары сыйымдылығы бар тиімді сорбенттер болып табылатыны анықталды.

Магнитті композиттік сорбенттерді алудың неғұрлым таралған, бірақ күрделендірілген тәсілі –  $Fe_3O_4$  нанобөлшектерінің қатысуымен мономерлердің гетерофазалы полимерлеуі. Магнетиттік полимерлік материалдарды синтездеу әдісі бірнеше сатыдан тұрады. Алдымен,  $Fe_3O_4$  нанобөлшектерін синтездеп, полимермен немесе кремний тотығымен өңдейді. Содан кейін функционалдық мономерлер қоспасын,  $Fe_3O_4$  функционалды мен ацетонитрил немесе толуолмен полимерлеудің инициаторын дайындап, полимерлеуді жүргізді. Бұл сатыда алынған монодисперсті магнетиттік полимер бөлшектерді еріткіштермен жуып, сусыз темір хлориді катализатордың қатысуымен дихлорэтанда аса ісінген полимердің полистиролды тізбегін тігу арқылы жүзеге асырылатын Фридель–Крафтс реакциясы бойынша жоғары тігілген полимерлер алу үшін қолданылды.

Магнетитті полимер композиттері суперпарамагниттік қасиеттері мен жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие.

*Саз–магнетит композиттерін синтездеу.* Саз–магнетит композиттері бентонит, цеолит, диатомит және т.б саздар негізінде алынады [124, 125]. [124-127] авторлар еңбектерінде бентонит негізінде алынған магнетитті композиттер толықтай зерттелген. Саз–магнетит композиттердің үлгілері үш түрлі әдіспен алынды. Бірінші әдіс саздың гидросуспензиясының және алдын–ала

синтезделген магнетиттің гидросуспензиясы механикалық араласуына негізделген. Бұл әдіспен қарапайым жуу әдістерімен оңай бөлуге болатын механикалық қоспа алынады. Мұндай қоспада саз құрылымына темір оксиді аз сіңеді және олардың минералдың қаптамалық қабаттарына ену ықтималдығы өте төмен. Сондықтан мұндай қоспаның құрамындағы темір мөлшері аз (~ 0,15 %) және магнетит концентрациясының жоғарылауымен өзгермейді. Осы әдіспен алынған композит үлгілеріндегі темір мөлшері механикалық араластыру нәтижесінде алынған композиттердегі темір құрамына қарағанда әлдеқайда жоғары және композиттер үлгілерінің жуу, коагуляция және қайта өңдеуде өзгермейді.

Екінші әдіс бойынша металл сатылап сорбцияланған саз суспензиясына аммоний гидроксиді ерітіндісімен магнетит композитін алу (темір және темір тұздары мен аммоний гидроксиді ерітінділері) бентонит сазының гидросуспензиясын қосылып және бір уақытта тұнбаға түсіреді. Бұл әдісті қолданған кезде, [125, 126] әдебиеттерге сәйкес, темір иондарының ішкі қабаттарға таралуы байқалмайды, тек саз бетінде темір иондарының сорбциясы болуы мүмкін.

Үшінші әдіс бентонит суспензиясымен бір уақытта металл ерітінділерімен қоса гидроксид топтары қосылып толық тұнбаға түседі. Бұл әдіспен алынған композит саз құрылымының іші мен сыртына толықтай жақсы байланысады [125]. [126] жұмысында магнетитпен салыстырғанда олардың сорбциялық қасиеттері әлде қайда жоғары болатыны көрсетілген.

Сонымен, магнетит және қолануына арналған ғылыми әдебиетті шолу олардың басым бөлігі жеке магнетитті алуға және сипаттауға арналғанын көрсетеді. Алайда магнетит бөлшектерін басқа заттармен үлестіріп жаңа композиттік материалдар алу олардың адсорбциялық қабілеттерін өсіруі мүмкін. Бұндай зерттеулер магниттік композиттерді дәрілік заттардың тасушысы ретінде беттік ауданы үлкен сорбент ретінде қолдану мүмкіндігін береді.

## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### 2.1 Зерттеу нысандары

#### 2.1.1 Саздар

Магнетит бөлшектерінің композиттерін синтездеу үшін отандық саз минералдары қолданылды: бентонит, опока және вермикулит. Бентонит үлгілері Шығыс–Қазақстан облысындағы Таған кен орнынан, опока мен вермикулит Оңтүстік Қазақстандағы Қыңырақ және Құлантау кен орындарынан алынды.

##### 2.1.1.1 Бентонит

Бентонит саздарының құрамына монтмориллонит (70-90 %) және басқа да минералдар кіреді олар: кристобалит, лимонит, рутил, магнетит, лейкоксен, циркон, турмалин және макро-, микроэлементтері бар минералдар (сурет 2, а). Бентонит сазы өзінің коллоидты химиялық қасиеттерін сақтай алатын табиғи ұнтақты бағалы материал. Бентонит ұнтағының сапасына қарап, оны әр түрлі типтерге бөледі, бірінші – саздың бастапқы құрамына, екінші – технологиялық өңдеу әдістеріне байланысты. Әр түрлі реагенттерді енгізу арқылы сазды өңдеу кезінде оның сапасы артады. Саз минералдарының кристалдық торлары негізінде екі құрылымдық бірлік жатыр – саз топырақ (глинозем) және құм топырақ (кремнезем) (25 б., сурет 3) [127].

Бентонит саздарының өте маңызды коллоидты химиялық қасиеттерінің бірі – ісінгіштігі. Бұл көрсеткіштің маңыздылығы келесіде – ісіну қабілеті саз шикізатының ерітінділер (суспензиялар, пасталар) дайындау мүмкіндігін көрсетеді. Олар өзінің сапасын өзгертпей ұзақ сақталуымен және дисперсті фазаның мүмкіндігінше аз мөлшерімен сипатталуы керек.



а-Таған кен орнының бентониті; ә- Қыңырақ кен орнының опокасы; б- Құлантау кен орнының вермикулиті

Сурет 2 – Композит түзуге алынған саздар үлгілері

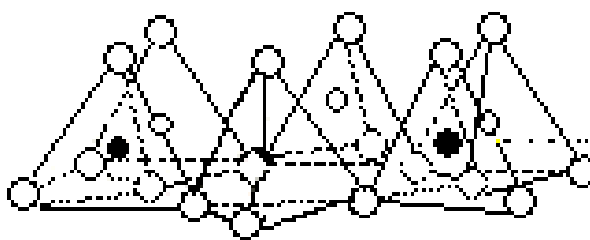
Сазды минералдар химиялық құрамы бойынша сулы алюмосиликаттардан (құрамында кристалданған суы бар) тұрады. Саздың құрамындағы алюминий тотығының ( $Al_2O_3$ ), кремнеземнің ( $SiO_2$ ) және судың мөлшерлерінің қосындысы 75-90 %-ға жетеді. Қалған бөлігі периодтық жүйенің



басқа элементтеріне тиесілі, соның ішінде  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  және  $\text{Mg}^{2+}$  анықталынады.

Химиялық құрамы, кристалдық торының құрылысы және қасиеттерінің айырмашылықтарына байланысты сазды минералдарды ішіндегі негізгі минералы бойынша төрт топқа бөледі:

- монтмориллониттер тобы (монтмориллонит, бейделлит, сапонит, гекторит, соконит, нонтронит және т.б.);
- гидрослюдадар тобы (гидромусковит, гидробиотит);
- каолиниттер тобы (каолинит, диккит, накрит, галлуазит);
- палыгорскиттер тобы.



Сурет 3 – Кремнийоттекті тетраэдрдің схемалық бейнесі және гексагональды заңы бойынша орналасқан кремнийоттекті тетраэдрлердің торлары [127]

Ковалентті байланыстардың көмегімен сызықтық, жазықтық немесе көлемді құрылымдар түріндегі күрделі кешенді аниондар түзетін кремнийоттекті тетраэдр  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  саздың негізгі құрылымдық бірлігі болып табылады (сурет 3). Si–O арақашықтығы шамамен 1,6 Å.

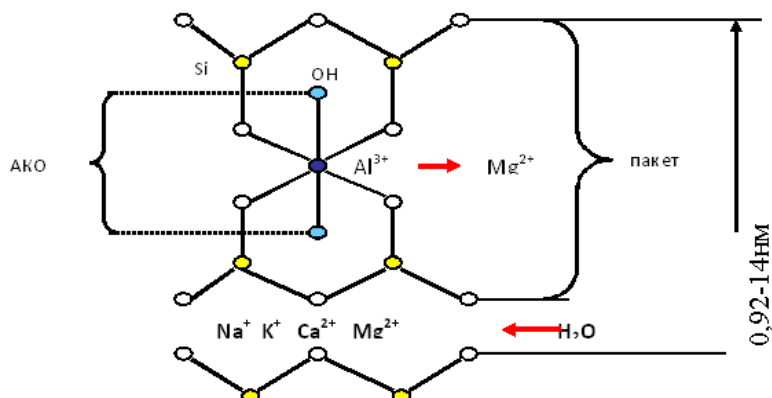
*Монтмориллонит* төбелері ішкі қабатқа қарай бұрылған, әрі тетраэдрлік кремний оттекті қабаттардың арасына біріктірілген октаэдрлік алюмооттекті қабаттардан тұрады. Монтмориллониттың элементарлы парақшааралық қабаттарының жоғарғы және төменгі жазықтықтары оттектен атомдарымен жабылған, сондықтан парақша арасындағы байланыс әлсіз (тек Ван–дер–Ваальстік немесе молекулалық күштер әсер етеді). Осыған орай су молекулалары немесе басқа да полярлы сұйықтықтар монтмориллонит парақшасы арасына еркін кіріп, оларды итереді (26 б., сурет 4).

Монтмориллониттың кристаллдық торындағы базалық арақашықтық (базалық рефлекс) парақтар арасында су молекуласы болмаған жағдайда 0,92 нм-ден 14 нм-ге дейін, ал кей жағдайларда түгелдей ажырауына дейін өзгеруі мүмкін.

$\text{Al}^{3+}$  -нің орнын  $\text{Mg}^{2+}$  басуына байланысты қанықпаған валенттілік байланыс пайда болады, яғни торда артық теріс заряд түзіледі.

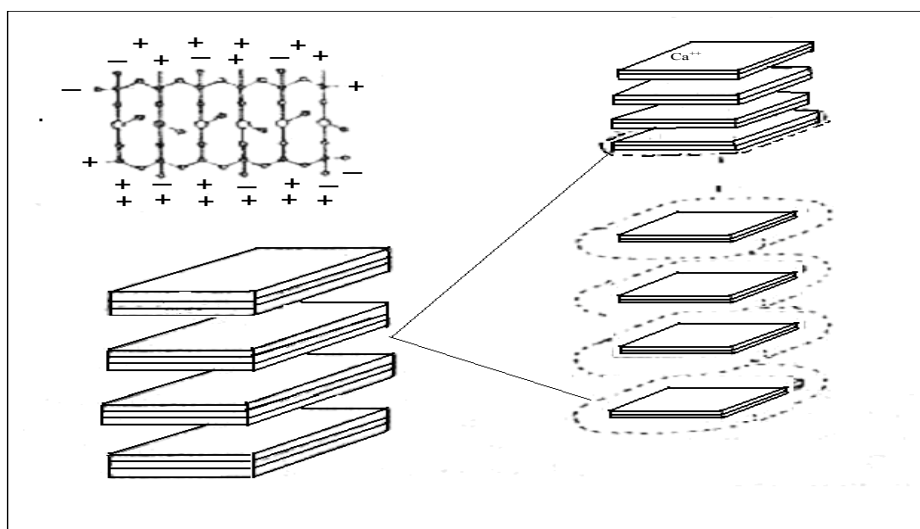
Тұщы суда болған кезде саз қабаттары басқа қабаттардан ажырап кетуі мүмкін жағдайға дейін жеткенше оларды біріктіріп ұстап тұрған күштер әлсіреп суды абсорбциялайды және ісінеді. Саз бөлшектерінің қатпарланып бөлшектенуі эксфолиация деп аталады. Мұндай саз бөлшектері санының

артуымен бірге олардың жалпы беттік аудандарының өсуі суспензияның қоюлануына әкеледі.



Сурет 4 – Монтмориллониттың кристаллдық торының схемасы [127]

5–суретте үш қабаттан тұратын бентониттің құрылысы берілген: екі кварц қабаты арасында орналасқан алюминий оксидінің қабаты. Сазды пластинка теріс зарядталған және катион бұлттарымен қоршалған. Егер бұл катиондар негізінен натрий болса, онда саз натрийдің монтмориллониты деп, ал егер катиондар кальций болса кальцийдің монтмориллониты деп аталады.



Сурет 5 – Кальций және натрий монтмориллонитіндегі гидратация [127]

Су қабыршығының адсорбциялық қалыңдығы катиондардың саны мен типіне байланысты анықталады. Сазды коллоидпен ұсталған жазықтықты су жалпы су мөлшерінің негізгі бөлігін құрайды. Кальций және магнийдің екі валентті катиондары адсорбциялануы мүмкін судың мөлшерін азайта отырып, пластинкалар арасындағы тартылыс күшін арттырады. Натрийдің моновалентті катиондары тартылыс күштерін әлсіретеді және судың көп мөлшерін пластинкалар арасына адсорбциялануына мүмкіндік береді [128]. Сорбциялық

сыйымдылықтары өте жоғары болғандықтан магнетиттің тасымалдағыштары бола алады. Бұл саз осы жұмыста композит түзуде каркас ретінде пайдаланылды.

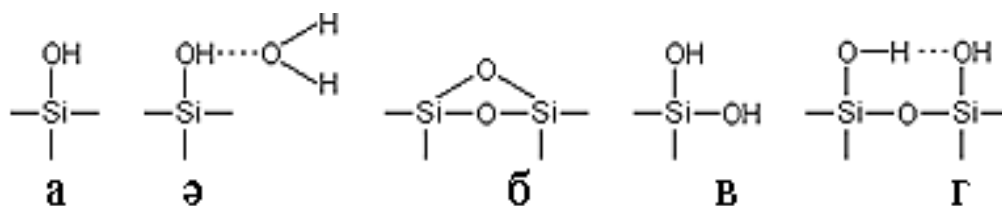
*Бентонитті активтендіру.* Таган кенорнынан алынған минерал бентониті құрамындағы әртүрлі қатты құм қалдықтарынан тазаланып, 220 °С температурада 2 сағат қыздырылып, термиялық өңдеуден өткізілді. Термиялық өңдеуден кейін бентонит сорбциялық қасиеті өте жоғары сорбентке айналады.

### 2.1.1.2 Опока

Опока қатты кеуекті кремнийлі шөгінді жыныстар (24 б., сурет 2, ә). Негізінен микрогенді сулы аморфты кремнезёмнан, саз, құм, глауконит және т.б. тұрады, араласқан ұсақ түйіршікті аморфты кремнийден тұратын микрокеуекті шөгінді. Құрылымына монтмориллонит сияқты парақшалық қабаттар тән.

Опоканың физика-механикалық құрамы: көлемдік массасы 1,49-1,59 (1,54) г/см<sup>3</sup>; табиғи ылғалдығы 14,3-23,83 (17,88) %; белсенділігі 17,81-44,5 (37,1) %. Опоканың минералдық құрамы: монтмориллонит 50-60 %, кварц 10 %, глауконит 5 %, темір гидрототықты қосылысы 2-3 %, слюда 2 %, дала шпаттары, циркон, турмалин 1 %.

Көптеген жылдардан бері зерттеушілер опоканы сорбент және катализатор ретінде қолдануда [129]. Бұл минерал жоғары адсорбциялық және ион алмасу қасиеттеріне байланысты ірі өнеркәсіптік кен орындарының ағынды суларын тазартуда кеңінен пайдалануға ұсынылады. Опоканың жоғары кеуектілігі, суда жуылмайтындығы, қышқылдар мен сілтілерде тұрақтылығына апарады. Бұл сорбенттің бірегей қасиеттері оны ауыр металдардан тазартуға, әртүрлі экологиялық нысандардан иондардың шоғырлануына, сондай-ақ кең ауқымды катализатор жасауға мүмкіндік береді [129]. Опока минералының беттік құрылымы 6–суретте көрсетілген.



а–силанол (еркін, бөлек тұрған ОН топтары); ә–сутегімен байланысқан силанол топтары (сумен физикалық байланысқан); б – силоксан топтары; в – геминальды силанолды топтар (бір кремний атомына байланысқан); г – вицинальды силанолды топтар (ОН топтарымен сутегі байланысы арқылы байланысқан)

Сурет 6 – Опока сорбентінің бетінде орналасқан топтар

Опока минералдарының сорбциялық қасиеттерінің жоғары және барлық заттардың сорбенті бола алады, сондықтан оны магнитті композиттер түзуде қолданылды.

### 2.1.1.3 Вермикулит

Вермикулит әлемнің әр жерінде кездеседі, бірақ қазіргі уақытта негізгі шахталар Қазақстанда, Оңтүстік Африка, Қытай, Бразилия, Зимбабве және АҚШ орналасқан. Түсі қоңыр, қоладай сары, жылтырлығы шыныдай, тығыздығы 1,5, жіктілігі өте жетілген, меншікті салмағы 2,4-2,7, күйдіргенде жеңілденіп, суға батпайды (24 б., сурет 2, б).

Минералдық құрамы %: кристобалит 5,0-7,0; клиноптилолит 20,0-30,0; кальцит 8,0-10,0; монтмориллонит 7,0-15,0; гидрослюда 26,0-50,0; опалтридимид 8,0-12,0 [130, 131].

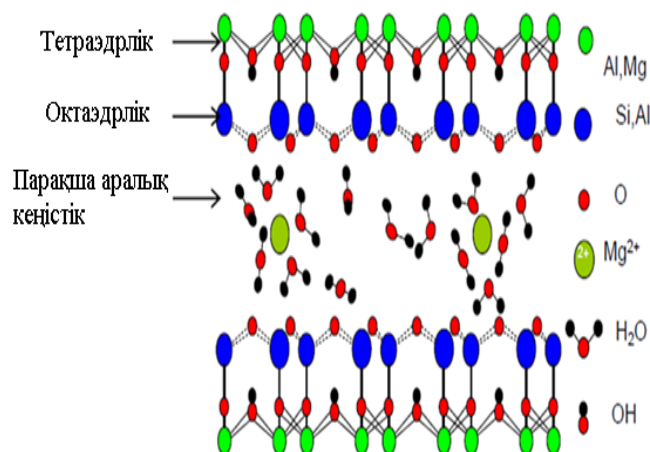
Вермикулит әдетте қара гидрослюдадан, хлориттен, иллиттен және басқа минералдардан магний, темір, алюминий және силикатпен метаморфтық минерал ретінде алынады. Вермикулиттерге жататын көптеген үлгілердің іс жүзінде аралас қабатты слюда–вермикулит құрылымдары бар екенін көрсетті. Вермикулиттің құрылымы су молекулаларының қабаттарымен бөлінген триоктаэдрлік слюда немесе тальк қабаттарынан түзілетінін көрсетті. Соңғысы белгілі бір кеңістікті алады, оның қалыңдығы (4,98 Å) шамамен осы молекулалардың екі қабатына сәйкес келеді. Осылайша, табиғи күйінде вермикулит слюда тәрізді және қосарланған су қабаттарының ауысуымен сипатталады. Ол кристалды құрылымы 2 : 1 сазды минерал болып табылады (29 б., сурет 7), тор қабаттың әрбір құрылымында орташа қабат Al–O (OH) октаэдрлік қабаты болып табылады, оның жоғарғы және төменгі қабаттары кремний оттегі тетраэдрлік қабаты болып табылады [130]. Тетраэдрлік парақтар орталық иондары  $Si^{4+}$  немесе  $Al^{3+}$  болатын бұрыштық тетраэдрден тұрады. Октаэдр парағы жалпы жиегі  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  немесе  $Fe^{3+}$  болатын октаэдрден тұрады. Тетраэдрлік парақтарда  $Si^{4+}$  -ті алмастыруға арналған  $Al^{3+}$  және октаэдрлі қабықтарға  $Al^{3+}$  алмастыру үшін  $Mg^{2+}$  немесе  $Fe^{2+}$  болатын изоморфты алмастыруларға байланысты, вермикулит қабаттарында тұрақты теріс зарядтар болады. Бұл зарядтар қабаттасушы кеңістіктегі катиондар арқылы өтеледі [131].

Табиғи вермикулиттің құрамында көптеген бейорганикалық катиондардың гидрофильді қабаттары бар, олардың минералды беті әдетте су пленкасының жұқа қабатымен қоршалған, бұл оның адсорбциялық қасиеттеріне әсер етеді, ол ластағыштарды тиімді жоюға қабілетсіз, алайда ион алмасу арқылы органикалық катиондар вермикулит қабатына еніп, вермикулиттің гидрофильді фазасын едәуір төмендете алады, қабатаралық кеңістік ұлғаяды, гидрофобтық фазасы артады [132, 133]. Бұл өзгеріс гидрофобты органикалық қосылыстарға арналған вермикулиттің адсорбциялық қабілетін едәуір арттырады, сондықтан вермикулит органикалық ластаушы заттар үшін таптырмас адсорбенті болып табылады [133].

Минерал вермикулит аз уақыт жоғары температурада қатты қызған кезде ісінген вермикулит алынады. Егер жылыту үрдісі шамамен 200 °C болса, жоғары температурада вермикулиттегі қабаттасқан су буға айналады. Бу қысымы силикат қабаттарын түзуші парақтарды бөлінуге мәжбүр етеді. Бұл бөлу 10-20 есе көлемді кеңейтуді тудырады, бірақ негізгі бөлшектердің

өлшемдері өзгермейді. Кеңейтілген вермикулит табиғатта гидрофильді және саңылау тәрізді кеуектерден тұрады [134].

Осы үрдістің нәтижесінде алынған вермикулиттің гидратталған қабаты бар және олар әлсіз Ван-дер-Ваальс әрекеттесулер арқылы байланысады. Әлсіз байланыс және вермикулиттің қабаттар арасындағы кеңістікте судың болуы оның ісініп, қабыршақтану қабілетін анықтайды. Төменде триоктаэдральді вермикулиттің жалпы молекулалық формуласы келтірілген [135-137]:



Сурет 7 – Вермикулиттің құрылымдық сызбанұсқасы [137]

Екінші жақшадағы атомдар су молекулаларымен қоршалған аралық катион алмасуды білдіреді, үшінші жақша тетраэдр қабатын білдіреді, ал төртінші жақшадағы атомдар октаэдр қабатының катиондарына сәйкес келеді. 7–суретте октаэдр, тетраэдр және гидратталған қабаттар катиондары бар вермикулиттің құрылымдық диаграммасы көрсетілген [136, 137]. Вермикулиттің толық қалыптасуы кезінде аралық кеңістікті магнийдің гидратталған қабатты катиондары алады. Вермикулиттің осы қасиеттерін есепке алып, бұл жұмыста оны магниттік композит алуға қолдандық.

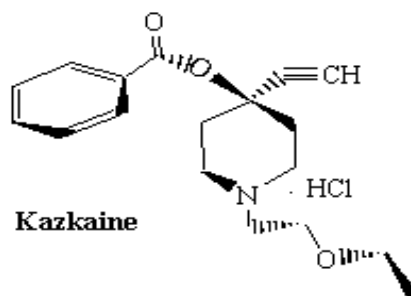
*Вермикулитті активтендіру.* Құлантау кен орнының минералды вермикулиті пайдаланылды. Саздарды қышқылдық термиялық өңдеу олардың бетін белсендірудің тиімді әдістерінің бірі болып табылады. Саз минералдарын сумен шайып кептіріп, 15 % күкірт қышқылы ерітіндісімен 2 сағат су ваннасында қыздырып, одан кейін сумен жуып, төмен концентрлі NaOH ерітіндісімен бейтарап ортаға келтіріп кептіреді. Осыдан кейін електен өткізіп, іріктейді. Бөлшектердің өлшемі 70 мкм-нен аспайтындары алынады.

### 2.1.2 Дәрілік заттар мен бояулар

Синтезделген саз-магнетит композиттерінің сорбциялық қабілеттерін бағалау үшін дәрілік заттар казкаин, тетрациклин және катионды бояу метилен көгі қолданылды.

### 2.1.2.1 Казкаин

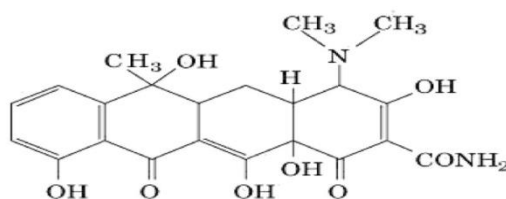
Казкаин ҚР ҰҒА Ә.Б. Бектұров атындағы Химия институтында синтезделген [138]. Пиперидин туындысы болып табылатын дәрілік зат, қар тәрізді үлпілдек ақ ұнтақ және суда жақсы ериді. Оның химиялық атауы 1-(2-этоксиэтил)-4-этинил-бензоилокспиперидин гидрохлориді. Молекулалық массасы 335,5 г / моль және құрылымдық формуласы төменде көрсетілген:



Казкаин денеге ауыз немесе инъекция арқылы енгізілуі мүмкін. Ол ағзада 2,5-3,5 есе төмен уыттылыққа ие. Ал басқа жағдайларда, препараттың ұзақ әсер етуі үшін оны бірте-бірте босатып, қанға енгізу керек. Бұл жайт, казкаинға адсорбциялық күштермен байланысатын қатты биоүйлесімді тасымалдаушыларды тауып пайдалану мәселесін қойып отыр. Казкаин отандық өнім, синтезделуі арзан, сол себепті экономикалық тұрғыдан тиімді. Бұл жұмыста адсорбат ретінде оның 0,01 моль/л ерітіндісі пайдаланылды.

### 2.1.2.2 Тетрациклин

Тетрациклин сары кристалды иіссіз ұнтақ, ащы дәмі жоқ. Суда өте аз ериді, спиртте еруі қиын, күшті қышқылдар мен сілтілердің ерітінділерінде оңай еритін дәрілік зат. Тетрациклиннің молекулалық массасы 444,45 г/моль және құрылымдық формуласы:

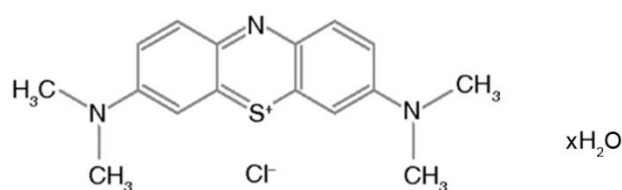


Медицинада антибиотиктер ретінде кеңінен қолданылуда, сондай-ақ тамақ өнеркәсібінде азық-түлік өнімдерін сақтау мерзімін ұзарту үшін, жұқпалы аурулардың алдын алу және емдеу үшін мал шаруашылығында кеңінен қолданылады. Микробқа қарсы жоғары белсенділігіне және арзандығына байланысты тетрациклиндер ветеринариялық антибиотиктердің ең кең тараған түрі болып табылады. Фармацевтикалық кәсіпорындардың, құс фабрикаларының, сондай-ақ адам және жануарлардың өмір сүруіне керекті өнімдердегі тетрациклиндердің қалдықтарының болуы адам денсаулығына және қоршаған ортаның экологиялық теңгеріміне кері әсер етеді, антибиотиктерге төзімді микроағзалардың дамуына себепші болады [139]. Сол

себепті оны саз және саз–магнетит композиттерінің бетіне иммобильдеп, әсер ету уақытын ұзарту қолдануға қажетті дозасын төмендетудің жолы болып табылады.

### 2.1.2.3 Метилен көгі

Метилен көгі (МК) – тетраметиленитионин хлоридінің үш гидраты  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ , көк–жасыл түсті кристалдар, ыстық су мен спиртте оңай еритін бояу. Оның концентрленген күкірт қышқылындағы ерітіндісі сарғыш жасыл, сумен сұйылтқанда көк түске боялады. Ол мата, қағаз бояуда, химиялық анализде, сондай–ақ қарындаш және типография бояуларын дайындауда, медицинада антисептикалық дәрі–дәрмектер ретінде қолданылады. Метилен көгінің молекулалық массасы 319,85 г / моль және құрылымдық формуласы:

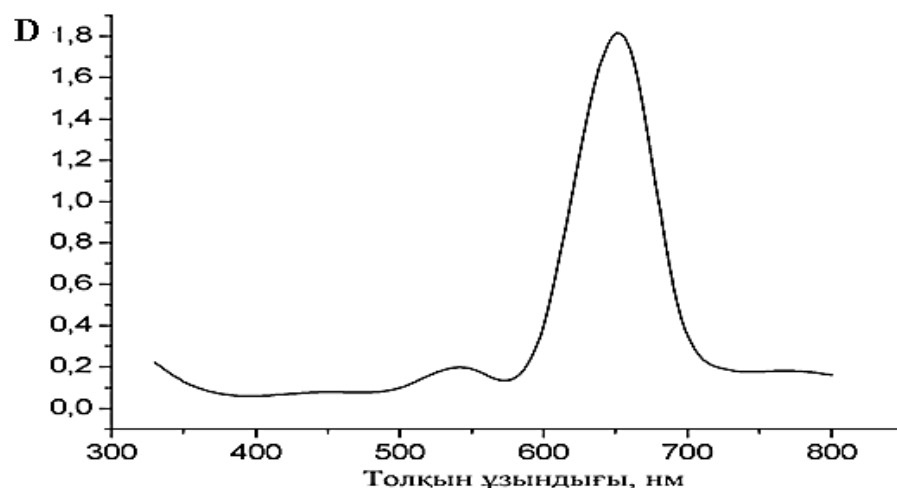


МК көптеген сорбенттерде ешқандай қиындықсыз сорбцияланады, сондықтан осы жұмыста адсорбаттардың моделі ретінде қолданылды.

## 2.2 Зерттеу әдістері

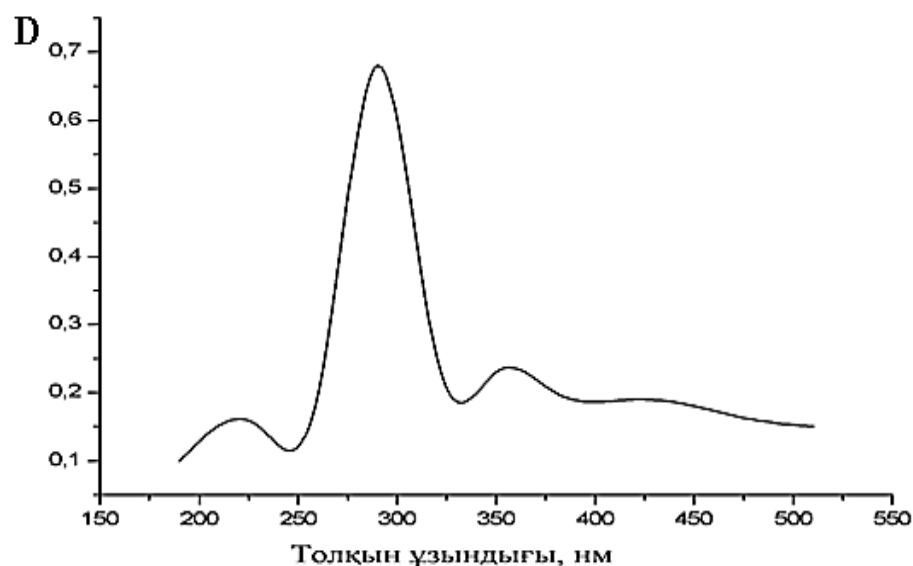
### 2.2.1 Адсорбаттарды спектрофотометриялық әдіспен анықтау

*Метилен көгін спектрофотометриялық әдіспен анықтау.* Метилен көгін адсорбциядан кейінгі анықтау спектрофотометриялық әдіспен жүргізілді. «LEKI SS – 1104» спектрофотометрінде (Ресей) метилен көгі ерітіндісінің оптикалық тығыздығы өлшенді. 32-бетте 8–суретте көрсетілгендей, жұтылу спектрінің максималды жолағының мәні 660 нм-де байқалады. Адсорбаттың саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция зерттеулері келесідей жүргізілді. Алдымен метилен көгі үшін  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль / л концентрациямен адсорбат ерітіндісі дайындалды, адсорбаттардың  $1,0 \cdot 10^{-2}$ - $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль / л сұйытылған концентрациясымен оптикалық тығыздық (D) арасында калибрлеуші сызығы алынды. Адсорбцияға қажетті ерітінді концентрациялары  $1,0 \cdot 10^{-2}$  -  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль / л аралығында дайындалды. Осы ерітінділерге 20 мл көлемінде 0,5 г адсорбент бөлшектері енгізіліп, 1 сағат механикалық шайқалып, 298 К температурада бір тәулікке қалдырылды. Содан кейін центрифугалау арқылы адсорбенттен бөлінген ерітіндідегі қалған адсорбат концентрациясы анықталады. Адсорбция  $A = (C_0 - C) \cdot V / m$  формуласы бойынша есптелді. Мұндағы A – меншікті адсорбция, мг / г;  $C_0$  – сорбцияға дейінгі бастапқы ерітіндінің концентрациясы, мг / л, C – сорбциядан кейінгі ерітіндідегі анықталатын қосылыстың концентрациясы, мг / л, V – талданатын ерітінді көлемі (л), m – адсорбенттің массасы (г).



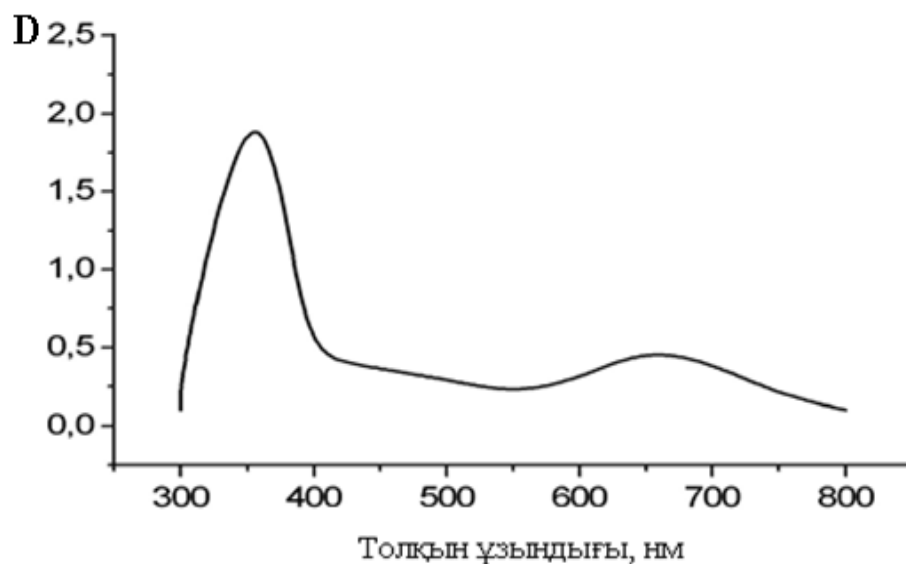
Сурет 8 – Метилен көгі ерітіндісінің оптикалық тығыздығының толқын ұзындығына тәуелділігі.  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  моль / л

*Казкаин және тетрациклиннің УК–облысында спектрофотометриялық әдіспен анықталуы.* Дәрілік заттар казкаин мен тетрациклиннің магнитті сорбенттердегі адсорбциясы УК–спектрофотометриялық әдіспен зерттелінді. «UV–7504» Shimadzu спектрофотометрінде (Жапония) казкаин және тетрациклиннің ерітіндісінің оптикалық тығыздығының абсорбция спектрі тіркелді. Ол үшін казкаинның  $1,0 \cdot 10^{-2}$  және тетрациклиннің  $2,2 \cdot 10^{-3}$  моль / л концентрациясындағы ерітінділері дайындалды. 9, 10–суретте көрсетілгендей, дәрілік зат казкаин мен тетрациклиннің жұтылу спектрінің максималды жолағы сәйкесінше 290 нм және 360 нм-де байқалады.



Сурет 9 –Дәрілік зат казкаинның ультракүлгін спектрі

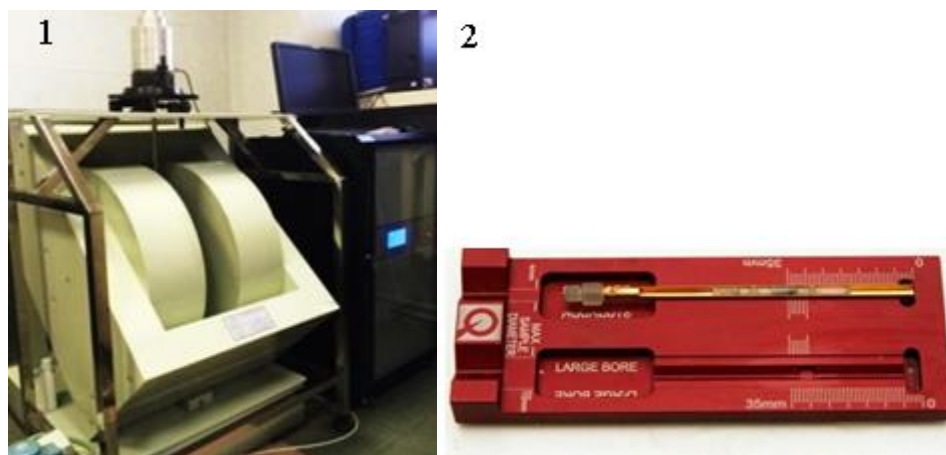




Сурет 10 – Дәрілік зат тетрациклиннің спектрі

### 2.2.2 Композиттердің магниттік қасиеттерін анықтау

Наноқұрылымды ұнтақтар мен темір оксидтерінің нанобөлшектері үлгілерінің магниттік қасиеттерін өлшеу VSM-250 вибрациялық магнетометр көмегімен жүзеге асырылды (сурет 11). Вибрациялық магнетометрінде зерттеуге арналған үлгі диаметрі 3 мм кюветалардың цилиндрлік мыс өрісінде орналастырылды. Өлшеу салмағы 10-30 мг сынамаларда жүргізілді, сынама  $\pm 0,1$  мг дәлдікпен өлшенді. Өлшеу кезінде ұнтақ бөлшектерінің айналуын болдырмау үшін кюветаларды ұнтаққа толтырғаннан кейін парафиннің аз мөлшерін жоғарыдан қосып, 80-90 °С дейін қыздырылған электроттыққа қояды. Парафин ерігеннен кейін кюветаны оттықтан алып, сынаманы 3-5 минут ұстауға мүмкіндік берді.



1-VSM-250 вибрациялық магнетометр; 2- үлгі ұстағыш кювета

Сурет 11 –Магниттенуді өлшеуге алналған аспап суреті

Үлгі ұстағышқа орнатылған (сурет 11, 2) үлгісі бар жезден жасалған түтік дірілдеткіш қозғалтқыш арқылы заряд ішіндегі өлшеу камерасына орналастырылды. Камералардың төменгі жағында өлшеу катушкасы және Дьюардың айналасында өлшеу камерасымен асқын өткізгіш электромагнит бар. Үлгіні өлшеу алдында үлгінің өлшеу катушкасының ортасына қатысты орналасуы анықталынады.

Құрал магниттену үшін Pd үлгісін пайдаланып калибрленген. Магниттену 40 Гц сынамалы тербеліс жиілігінде және 2 мм амплитудасында өлшенді. Магниттенуді өлшеу кезінде қателік 0,5 %-дан аспады. Магнит өрісінің кернеулігі минус 9 Т-дан 9 Т-ға дейін өзгерді. Магнит өрісінің кернеулігі электромагнит арқылы өтетін ток күшімен бақыланды. Магнит өрісінің кернеулігін анықтау кезінде қателік 0,1 %-дан аспады. Магниттік қасиеттерді өлшеу 2 ден 350 К температура аралығында жүргізілді. Температураны өлшеу катушкасында және өлшеу катушкасының астында орналасқан және өндіруші калибрлеген екі термопары бақылайды.

Магниттік сипаттамалар Microsoft Excel 2013 стандартты бағдарламалық жасақтамасының көмегімен есептелді.

### 2.2.3 ИҚ – спектроскопия

Бентонит, опока және вермикулит негізінде алынған магнетит композит бөлшектері  $4\text{ см}^{-1}$  рұқсатымен  $440\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  толқын ұзындығы диапазонында, Фурье инфрақызыл (ИҚ) спектрофоскопия Spectrum 65 (PerkinElmer) қондырғысында жүзеге асырылды. ИҚ спектрлері бұл жағдайда үлгілер ыстық тәсілмен алынған 0,07-0,09 мм (70-90 мкм) қалыңдығы бар пленка түрінде қолданылған.

### 2.2.4 Трансмиссиялық және сканерлеуші электрондық микроскопия

Магнетит және саз-магнетит композиттерінің наноқұрылымды ұнтақтарының морфологиясы М.В. Ломоносов атындағы Мәскеу мемлекеттік университетінде трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) LEO912 AB OMEGA (Германия) және әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің ашық түрдегі Ұлттық нанотехнологиялық зертханасында сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI компаниясы, АҚШ) әдістерімен анықталды (35 б., сурет 12).

Трансмиссиялық микроскопта зерттеу үшін үлгілер диаметрі 3,05 мм болатын арнайы мыс торларына орналастырылып, жұқа полимерлі субстратпен қапталады. Спиртпен кептіруден кейін үлгілер ТЭМ зерттеуіне дайын болды.

Момент кернеуі: 60; 80; 100; 120 кВ; жарықтандыру аймағы: 1-75 мкм; үлкейту: 80x-500000x; суреттің ажыратымдылығы: 0,2-0,34 нм. Автоматты жүйе үлгіні тек микроскоптың флуоресцентті экранында пайда болатын бөлігін жарықтандыруды қамтамасыз етеді, ол үлгінің басқа бөліктеріне электронды сәулемен зақым келтіруге жол бермейді.

Электрондық дифракцияның үлгілерін талдау үшін аспаптың тұрақтысы  $A = 4,079\text{ \AA}$  торының поликристалды Au стандартымен анықталды.

Алынған суреттер ТЭМ камералары көмегімен жазылған. Электрондық микроскопиялық бейнелерді өңдеу ТЭМ бағдарламалық пакетін пайдалану арқылы орындалды.



1-LEO912 AB OMEGA ТЭМ; 2- Quanta 200i 3D СЭМ

Сурет 12 – Электронды микроскоптардың жалпы көрнісі

#### 2.2.5 Рентгенфлюоресценттік талдау әдісі

Магнетит және саз–магнетит композиттерінің химиялық құрамының сандық анализі рентген флюоресценттік талдау ФОКУС-2М толқындық спектрометрінде жүргізілді (сурет 13). Сынамалар өзгермелі тереңдіктегі арнайы дөңгелек кюветаларға орналастырылды, олар төгіліп кетпеуі үшін үстіне полипропилен пленкасымен жабылды.

Қоздырғыш сәуле көзі ретінде 4 кВт рентген түтігі пайдаланылды. Полипропилен пленкасын қолдану Na-дан U-ға дейінгі диапазондағы элементтердің құрамын талдауға мүмкіндік берді.

Спектрлер арнайы ZSX бағдарламалық пакеті көмегімен өңделді.



Сурет 13 – ФОКУС – 2М рентгенофлюоресценттік спектрометр

#### 2.4.6 Рентгендифрактометрлік анализ

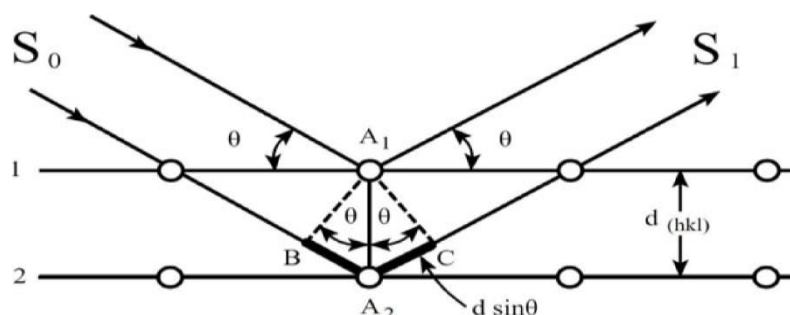
Кристалл денелердің химиялық және фазалық құрамын анықтаудың қазіргі кездегі ақпараттық әдістерінің бірі болып рентген дифрактометрлік анализ (рентген фазалық талдау) табылады. РФ негізінде кристалдық тордағы рентген сәулелерінің дифракциясы жатыр. Сапалық және сандық фазалық талдау үшін қазіргі кезде талдауды жылдам және үлкен дәлдікпен орындауға мүмкіндік беретін рентгендік дифрактометрлер пайдаланылады (сурет 14).

Үлгілер рентгендік дифракциялық S3-MICRO қондырғысында айналмалы мыс анодымен жабдықталған (жұмыс режимі: 30 кВ-100 мА, сипаттамалары  $\text{CuK}\alpha$  сәулеленудің толқын ұзындығы  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) қондырғысы арқылы зерттелді. Сканерлеу  $2\theta : 0,04^\circ$  қадаммен  $1-80^\circ$  шашырау бұрыштары ауқымында жүзеге асырылды. Өлшеу дәлдігі өте жоғары,  $\pm 1\%$  болып табылады.



Сурет 14 – S3-MICRO рентгендифрактометр

Үлгінің диффрактограммасы бойынша пайда болған шыңдарға (рефлексия) сәйкес келетін дифракция  $d_{001}$  бұрышының мәнін білу үшін, Брэгг-Вульф заңының  $n\lambda = 2d \sin\theta$ ,  $n = 1$  дейін (мұндағы  $\lambda$  – рентген толқындарының ұзындығы) теңдеуінен алынған мына формула қолданылады:  $d = \lambda / 2\sin\theta$ . Осылайша,  $\theta$  бұрышы неғұрлым төмен болса,  $d_{001}$  қашықтығы соғұрлым үлкен болады (сурет 15).



$S_0, S_1$  – сәйкесінше толқындар; 1, 2 – кристаллографиялық жазықтық

Сурет 15 – Брэгг-Вульф заңына қатысты суреттер

Зерттелетін сорбенттердің матрицасының кристалды құрылымын зерттеу үшін инъекциялау әдісімен алынған үлгілерде  $2\theta$ : 10-80<sup>0</sup> шашырау бұрыштары ауқымында сканерленген. Бұл жағдайда үлгілердің үстіңгі қабаттары мен орталық қабаттары зерттелді.

2.4.7 Бетті зерттеудің адсорбциялық әдісі: БЭТ әдісі – меншікті бет пен кеуектің өлшемін анықтау

Магнетит, саз және саз–магнетит композиттердің адсорбциялық сипаттамасы Брунауэр–Эммет–Теллер (БЭТ) әдісі бойынша, сорботметр–М құралда, сұйық азоттың төмен температуралы адсорбциясы бойынша анықталды.

Қатты беттің қасиеттерін адсорбциялық әдістер бойынша зерттеу, адсорбция барысында молекула аралық адсорбат–адсорбент, адсорбат–адсорбат әрекеттесуді сандық сипаттауға және адсорбциялық тепе–теңдіктің термодинамикалық сипаттамасын (мысалы, адсорбция жылуы және энтропиясы), адсорбенттің геометриялық параметрлерін анықтауға (мәтериалдарға тән меншікті беті, кеуектің көлемі мен өлшемі бойынша таралуы) мүмкіндік береді

БЭТ теориясы Ленгмюр адсорбциялық моделіне негізделген. БЭТ әдісін қолданудың негізгі тәжірибелік мақсаты кеуекті қатты заттың беттік ауданын анықтау. Ол үшін, тұрақты температурада адсорбцияның қысымға  $p/p_0$  тәжірибелі тәуелділігі  $a$  алынады (адсорбциялық изотермасы), содан кейін БЭТ теңдеуі бойынша  $a_m$  шамасы есептеледі және молекула саны анықталынады. Бір молекуланың алатын ауданды біле отырып, кез–келген пішін мен кеуекті адсорбентінің беттік ауданын есептеуге болады. Салыстырмалы қысым ( $p/p_0$ ) 0,05-0,35 диапазонында беттің ауданын анықтауға БЭТ әдісін 5-10 % дәлдікпен қолдануға болады.

Әдісте келесі жорамалдар қолданылады: адсорбенттің беті біртекті; адсорбент-адсорбаттың әрекеттесуі адсорбат-адсорбат қарағанда күшті; адсорбцияланған молекулалардың өзара әрекеттесуі перпендикулярлы беттегі бағытта ескеріледі және конденсация ретінде қарастырылады. Адсорбция изотермасының сызықтық формасы (БЭТ теңдеуі) келесі формада болады:

$$\frac{p/p_0}{a(1 - p/p_0)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C - 1)p/p_0}{a_m C} \quad (6)$$

Бұл жерде  $p/p_0$  – жүйе қысымының конденсация қысымына қатынасы,  $a$  – адсорбция мәні,  $a_m$  – адсорбент бетіндегі моноқабаттың көлемі,  $C$  – бірінші қабатта адсорбциялық тепе–теңдік константасының конденсация константасына қатынасы [148].

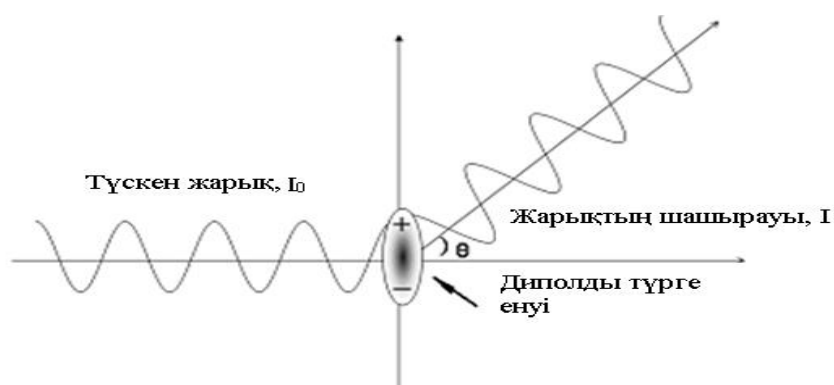
Адсорбциялық изотермаларды қолдана отырып, қатты дененің кеуекті құрылымын толығымен талдау үшін (жалпы кеуекті құрылымдағы әр түрлі диаметрдегі тесіктердің үлесін есептеу) қосымша есептеу модельдері қолданылады.

#### 2.4.8 Zetasizer nano спектрометрінде бөлшектер өлшемін анықтау

Zetasizer nano анализаторлары саз және саз–магнетит композит бөлшектерінің өлшемін (гидродинамикалық радиусын / диаметрі) және  $\zeta$ -потенциалын өлшеу үшін қолданды (сурет 16). Бір нанометрден бірнеше микронға дейін диапазондағы бөлшектер мен молекулалардың өлшемі жарық шашырау арқылы анықталады. Жарық көзі: толқын ұзындығы 633 нм болатын гелий–неон лазері, қуаты 4 мВт болады (сурет 17). Өлшеу дәлдігі өте жоғары,  $\pm 2\%$  болып табылады.



Сурет 16 – Zetasizer Nanоспектрометрі

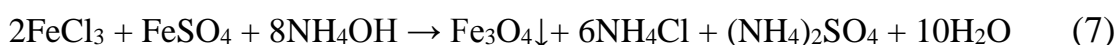


Сурет 17 – Жарықтың негізгі шашырау схемасы

Zetasizer Nano құрылғыларының практикалық қолданылуы жоғары. Дисперсті жүйелер мен молекулалық ерітінді шөгінділерінің тұрақтылығын зерттеуге, жоспарлауға және реттеуге тікелей байланысты, бұл өз кезегінде дисперстік фазаның қасиеттерімен бөлшектердің мөлшері мен сұйық ортамен өзара әрекеттесу сипаты ретінде анықталады.

### 2.3 Магнетит және саз-магнетит композит нанобөлшектерін синтездеу

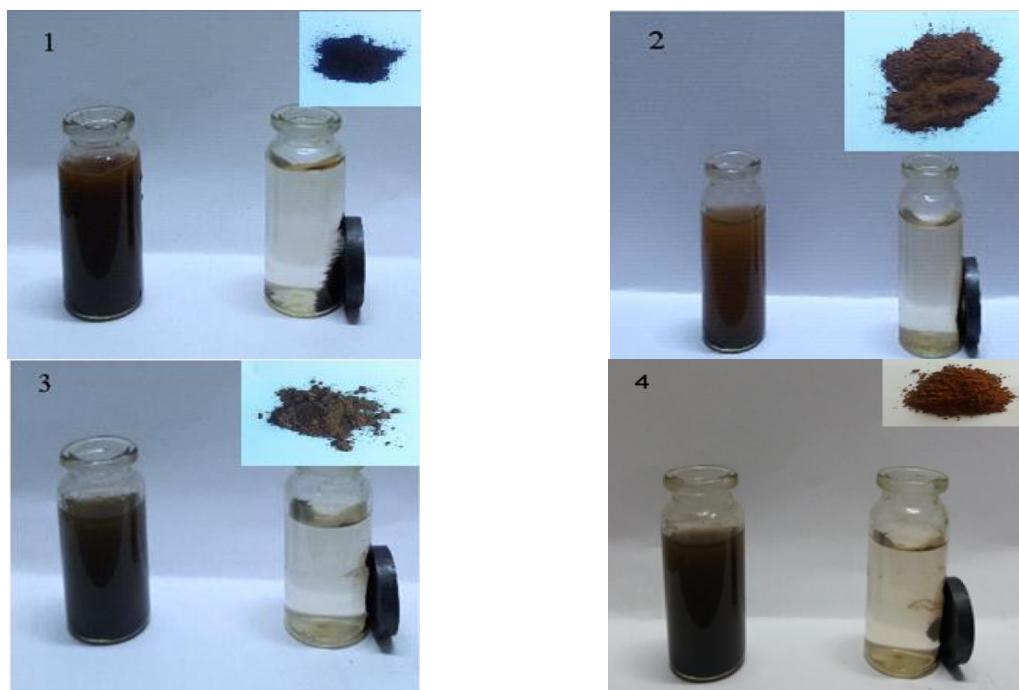
Магнетит бөлшектерін алу үшін Эльмордың тұнбаға түсіріп, тұндыру әдісі қолданылды. Жұмсақ жағдайда (бөлме температурасы мен қалыпты қысымда)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  мен  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ерітінділерінің 2 : 1 молярлық қатынасында рН: 9,5-11,0 ортада аммоний сулы ерітіндісін (15 %) қосады, алынған суспензияны бөлме температурасында 30 мин араластырып, сүзіп, дистилденген сумен 3-4 рет жуып, 100-130 °С-та кептіреді. Алынған магнетит суспензиясы қара түсті болады, ол кептіруден кейін қара-қоңыр түсті ұнтақтарына айналды, негізгі реакция теңдеуі [140-144]:



*Саз–магнетит композиттерінің синтезі.* Магниттік сорбенттерді алудың тиімді әдісі – магнетитті саз құрылымына енгізу. Саз минералдарын каркас ретінде пайдалану ыңғайлылығы олардың кеуектілігі мен парақша аралық құрылымымен байланысты, бұл олардың құрамына магнетит бөлшектерін иммобилизациялауға немесе тіпті синтездеуге мүмкіндік береді. Саздардың магниттік құрамы жеке магнетитке қарағанда, лиофильділікті сақтайды және бұл олардың суспензияларының тұрақтылығын анықтайды.

Бентонит, опока және вермикулит саздары қатысында саз–магнетит композиттері алынады, композит алудан бұрын саздар бентонит пен опока термиялық активтендіруден, ал вермикулит термиялық және қышқылдық активтендіруден өткізіледі, себебі саздардың табиғи түрінде сорбциялық қасиеті өте төмен [143-145].

Бентонит, опока және вермикулит саздары қатысында Эльмордың әдісі бойынша жұмсақ жағдайда минералды суда бір тәулік ісіндіріп, келесі күні  $\text{FeSO}_4$  ерітіндісімен тағы бір тәулікке қалдырады. Бұл саздың бетінде темір иондарының сорбциялану мүмкіндігін арттырады және олардың парақша аралық кеңістікке енуіне, катиондарымен алмасуға, сондай-ақ су молекуласымен ауысуына ықпал етеді. Келесі күні  $\text{FeCl}_3$  ерітіндісімен 2 сағат көлемінде ұсталып аммиак суы қатысында рН = 9,5-11,0 және 298 К температурасында тұндыру арқылы қоңырқара түсті саз–магнетит композиттері алынды (40 б., сурет 18). Магнетиттің теориялық массалық үлестері бойынша бентонит негізінде (БМК) және опока негізінде алынған композиттерде (ОМК) 5, 15, 25, 32, 45 %, ал вермикулит негізінде алынған композиттерде (ВМК) 32, 40, 45 % құрайды [141-146].



1-магнетит; 2-БМК; 3-ОМК; 4-ВМК

Сурет 18 – Синтезделген сорбенттерінің магнитке тартылуы

*Магнетит және саз–магнетит композиттерін полимермен тұрақтандыру.* Магнетит және саз–магнетит композиттерін тұрақтандыру құрамындағы магнетиттің тотығуынан қорғау және сорбциялық сыйымдылықтарын арттыру үшін эффективті болып табылады. Сол себепті жұмыста магнетит және саз–магнетит композиттері полимермен тұрақтандырылды, тұрақтандырғыш ретінде суда ерігіш анионды полимер полиакрил қышқылы қолданылды. Ол үшін жаңадан алынған магнетит немесе саз–магнетит композиттері нанобөлшектерінің суспензиясына полиакрил қышқылын қосып (0,01 моль / л, 50 мл) 30 мин механикалық араластырады, дистилденген сумен жуып, 70 °С температурада кептіріп ұнтақтайды [145, 146].

#### **2.4 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің сорбциялық қасиеттерін зерттеу**

*Адсорбаттың магнетит және саз–магнетит композиттеріндегі сорбциясын зерттеу.* Адсорбат пен сорбент арасындағы адсорбцияның пәрменділігін реттеу және сорбенттерді тиімді қолдану үшін олардың адсорбциялық қабілетімен қатар кейбір адсорбциялық параметрлерін анықтаған жөн. Адсорбциялық үрдіске тән сипаттамаларды анықтау кез–келген адсорбатқа сәйкес адсорбентті табуға және сорбциялық үдерісті реттеуге мүмкіндік береді.

Статикалық жағдайларда бөлме температурасында дәрілік зат казкаиин мен тетрациклин, метилен көгі бояуы және металл иондарының нанобөлшек магнетит және саз–магнетит композиттерінде ( $0,5 \pm 0,0005$  г) сорбциялық қасиеттері зерттелінді. Адсорбция жүргізу үшін сынамалық заттың ерітіндісі ( $10-20 \pm 0,1$  мл) сорбентке қосылып толық араластырып, бір тәулікке



қалдырылады. Осыдан кейін, центрифугалау не магниттік бөлу арқылы су фазасын бөліп, оны спектрометриялық әдіспен зерттейді. Уақытқа, рН-қа, температураға тәуелді сорбция, десорбция және регенерация зерттелді.

Адсорбция мына формула бойынша есептелінеді:

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V \quad (8)$$

Бұндағы  $A$  – меншікті адсорбция, мг / г;  $C_0$  – сорбцияға дейінгі бастапқы ерітіндінің концентрациясы, мг / л,  $C$  – сорбциядан кейінгі ерітіндідегі анықталатын қосылыстың концентрациясы, мг / л,  $V$  – талданатын ерітінді көлемі (л),  $m$  – сорбенттің массасы (г).

Бөліп алу (тазалау) дәрежесінің ( $R$ , %) мәндері келесі формулалар бойынша есептелді [149, 150]:

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad (9)$$

*Сорбциялық изотермалар.* Адсорбент пен сулы ерітіндіде сақталатын адсорбаттың тепе–теңдігі әдетте екі адсорбциялық изотермамен көрсетіледі. Бұл тепе–теңдік Ленгмюр мен Фрейндлих изотермасы арқылы кеңінен зерттелінеді [140, р.63, 150]. Ленгмюр модельлі моноқабаттық адсорбция біртекті беттік құрылымы бар адсорбенттерде жүреді деп есептейді, онда байланыстыратын орталықтар адсорбция үшін бірдей бейімділікке ие және ешқандай өзара әрекеттесу болмайды. Ленгмюр изотермасын келесі теңдеумен сипатталады:

$$\frac{C_2}{A} = \frac{1}{KA_T} + \frac{C_2}{A_T} \quad (10)$$

Мұндағы  $A$  (мг / г ) және  $C_2$  (мг / л) адсорбциялық сыйымдылықты және адсорбаттың ерітіндісіндегі тепе–теңдік концентрациясын білдіреді;  $A_T$  (мг / г ) сорбенттердің максималды адсорбциялық сыйымдылығы және  $K$  сорбциялық тепе–теңдік константасы. Теңдеудің  $C_2/A$  мен  $C_2$  арасындағы сызықтық тәуелділіктерінен сорбенттердің сорбциялық сыйымдылығы мен сорбциялық тепе–теңдік константасы табылады [150]. Адсорбция жұмыстары үш реттен қайталанып, салыстырмалы стандартты ауытқуы және сенімді интервалы есептелінді. Фрейндлих моделі – гетерогенді жүйені талдау үшін пайдаланылатын эмпирикалық өрнек (12):

$$\log A = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_2 \quad (11)$$

Мұндағы  $K_F$  және  $n$  тиісінше адсорбциялық сыйымдылықты және адсорбция қарқындылығын көрсететін тепе-теңдік тұрақтылары,  $(1/n)$  сорбент сорбциясының қарқындылығымен байланысты.  $0,1 < 1/n \leq 0,5$  болса, адсорбция оңай және адсорбент пен адсорбат арасында жақсы үйлесімділіктің бар екенін;  $0,5 < 1/n \leq 1$  сорбцияның кейбір қиындықтары бар екенін;  $1/n > 1$  адсорбция өте қиын жүретінін көрсетеді.

*Кинетикалық зерттеулер.* Адсорбциялық кинетика адсорбаттың ерітіндіден адсорбентке жылдам сорбциялануын, сондай-ақ фазалардың арасындағы тепе-теңдікке жету уақытын анықтау мақсатында зерттеледі. Магниттік саздардағы адсорбцияның кинетикалық мәліметтері бірінші және екінші реттілік модельдер шеңберінде қарастырылады. Эксперименттік мәліметтер бірінші (12) және екінші реттілік (13) кинетика теңдеулері бойынша өрнектелді, олар [140, p.63, 150, 151]:

$$\log(A_T - A_t) = \log A_T - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (12)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_T^2} + \frac{t}{A_T} \quad (13)$$

Мұндағы  $k_1$  ( $\text{мин}^{-1}$ ) және  $k_2$  ( $\text{г} / \text{мг мин}$ ) – тиісінше бірінші және екінші реттіліктің адсорбция жылдамдық тұрақтысы.  $A_T$  - тепе-теңдік кезінде сорбцияланған иондардың мөлшері ( $\text{мг} / \text{г}$ ),  $A_t$  ( $\text{мг} / \text{г}$ ) -  $t$  уақыта [140, p.63] сорбцияланған адсорбат мөлшері. Кинетиканы зерттеу магнетиттің және оның саз-композиттеріндегі адсорбаттың адсорбциясына арналған бірінші және екінші реттіліктің кинетика үлгілері және реттілік кинетикасы график сызықтары арқылы жүзеге асырылды, адсорбент бетіндегі барлық адсорбаттың адсорбциясына арналған түзу сызықты көрсетті. Есептелген мәліметтер бойынша бірінші және екінші реттіліктің корреляция коэффициентін салыстыру арқылы адсорбциялық кинетикалық үрдістерін түсіндіруге болады [151, 152].

*Адсорбцияның термодинамикалық параметрлерін анықтау.* Магнетит және саз-магнетит композиттеріндегі адсорбаттардың әртүрлі температурадағы сорбция үрдісінің энтальпия, энтропия және Гиббс еркін энергияларын анықталды. Адсорбцияның термодинамикалық параметрлері келесі теңдеумен қарастырылды [149-151]:

$$K_d = \frac{C_0 - C_T}{C_T} \cdot \frac{V}{m} \quad (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (15)$$

Әртүрлі температурада  $1/T$  -ге сәйкес  $\ln K_d$  графигі салынып, сәйкесінше көлбеу бұрышының тангенсі  $-\Delta H^0 / R$  мәнін және сызықтың ордината өсімен килысуы  $\Delta S^0 / R$  мәнін береді.

$\Delta H^0$ -ның мәндері бойынша магнетит және оның саз–композиттеріндегі адсорбаттың адсорбциясы экзотермиялық не эндотермиялық үрдісі екені анықталынады. Екінші жағынан,  $\Delta S^0$ -ның мәндері жүйедегі магнетит және оның саз–композиттеріне адсорбаттың байланысу қабілетін көрсетеді [150]. Алынған мәліметтер бойынша  $|\Delta H^0|$  мен  $|T \Delta S^0|$  мәндерін салыстыру арқылы адсорбциялық үрдістің энтропиялық не энтальпиялық өзгерістерінің басымдығын көрсетеді. Адсорбциялық реакцияның Гиббс еркін энергиясы ( $\Delta G^0$ ) келесі теңдеулер арқылы есептелді [151]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (16)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (17)$$

*Десорбцияны анықтау және сорбенттердің регенерациясы.* Саз–магнетит композиттеріне сорбцияланған адсорбаттардың десорбциясы дәрілік заттардың ағзаға керекті мөлшерін белгілі бір ортада сыртқа шығаруын және сорбенттерді қайта қолдану мәселелерін қарастыруға мүмкіндік береді. Ол үшін  $0,5 \pm 0,0005$  г магнетит сорбенттерге сорбцияланған қоспалар бөлме температурасында таңдалған элюенттің 20 мл ерітіндісінде 2-10 сағат аралығында ультрадыбысты ваннада 310 К температурада ұсталды. Регенерация үшін адсорбенттер бөлініп түссізденгенше бірнеше рет элюент арқылы жуылады. Содан кейін магнитпен не центрифугалау арқылы жиналып, вакуумда кептіруден кейін адсорбатты қайтадан қолданады. Адсорбция–десорбция үрдістерінің циклы дәйекті түрде өткізіледі. Адсорбенттерді қалпына келтіру мынадай теңдеуден алынды [150-152]:

$$n = \frac{m_1}{0,5g}, \% \quad (18)$$

мұнда  $m_1$  (г) – қайта өңделген адсорбенттер массасы.

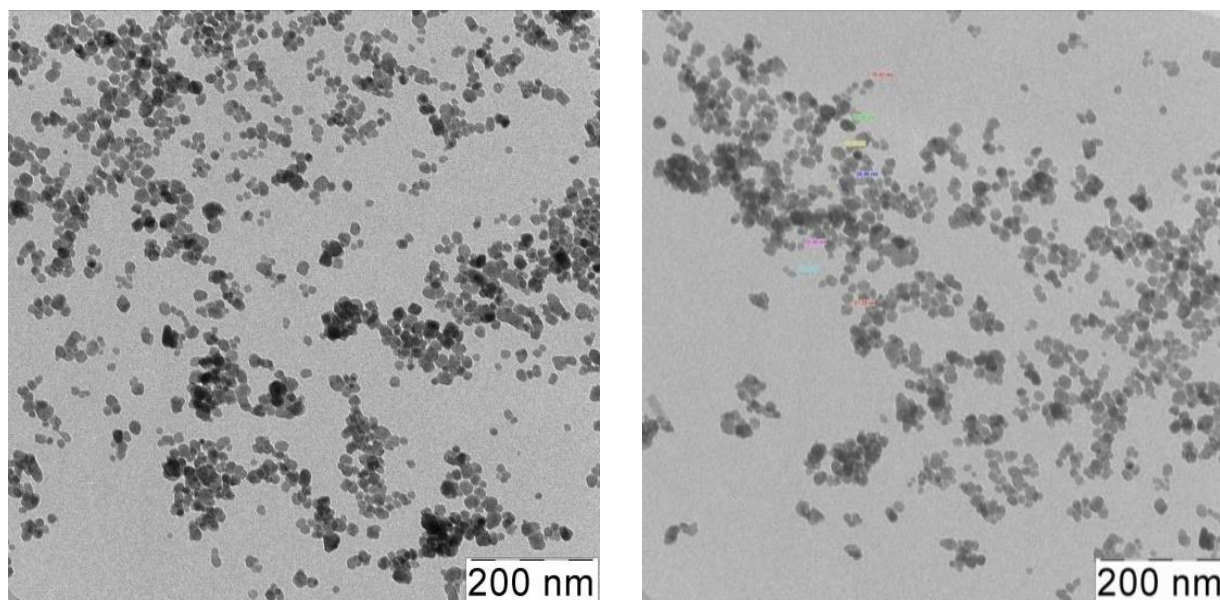
### 3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

#### 3.1 Магнетит пен саз–магнетит композиттерін алу және оларды физика–химиялық зерттеу

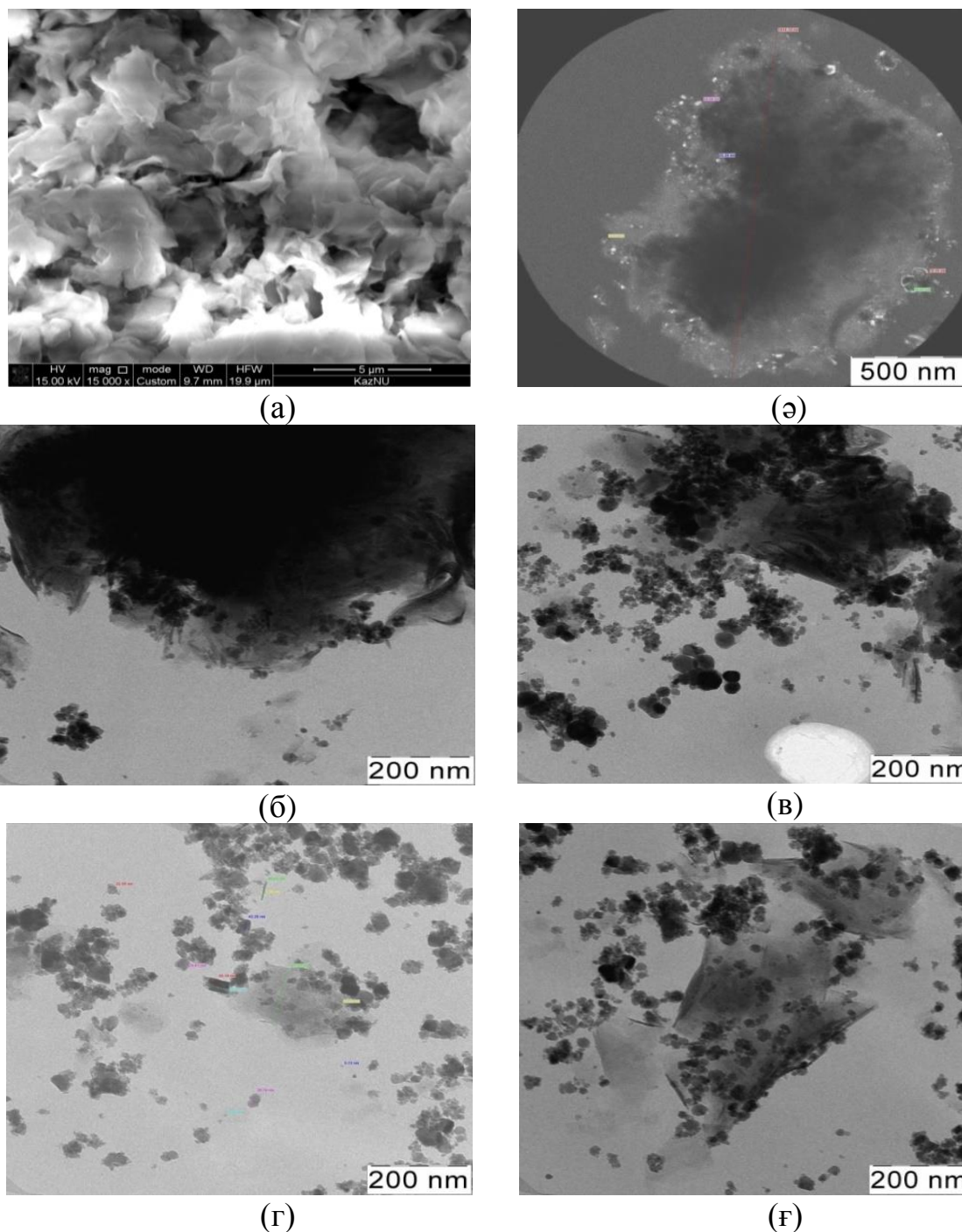
Электрондық микроскопия (трансмиссиялық және сканерлеуші электронды микроскопия), рентгенфазалық анализ, рентгенфлюоресценттік анализ, вибрациялық магнетометрия, инфрақызыл спектроскопия, БЭТ–меншікті бет пен кеуектің өлшемін анықтау әдістерінің көмегімен саздар негізінде алынған магниттік композиттердің физика–химиялық қасиеттері зерттелді.

3.1.1 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерін трансмиссиялық және сканерлеуші электронды микроскопия әдістерімен зерттеу

Эльмордың тұнбаға түсіріп, тұндыру әдісімен магнетит бөлшектері және саздардың магниттік композиттері синтезделді. Магниттік композиттерді алу үшін Fe(II), Fe(III) тұздарымен аммиак ерітіндісі, термоактивтендіруден өткен бентонит, опока және вермикулит суспензияларына сатылап енгізілді. Алынған магнетиттің наноөлшемді бөлшектерінің саздың қатпарланған кеңістік құрылымдары арасындағы байланысуымен өлшемдерін трансмиссиялық (ТЭМ) және сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) әдістерімен зерттелінді (суреттер 19-23). 19–суреттен көрініп тұрғандай, синтезделген магнетит бөлшектерінің өлшемдері 20 нм-ге жуық, пішіндері сфера тәрізді.



Сурет 19 – Магнетит бөлшектерінің ТЭМ түсірілімдері

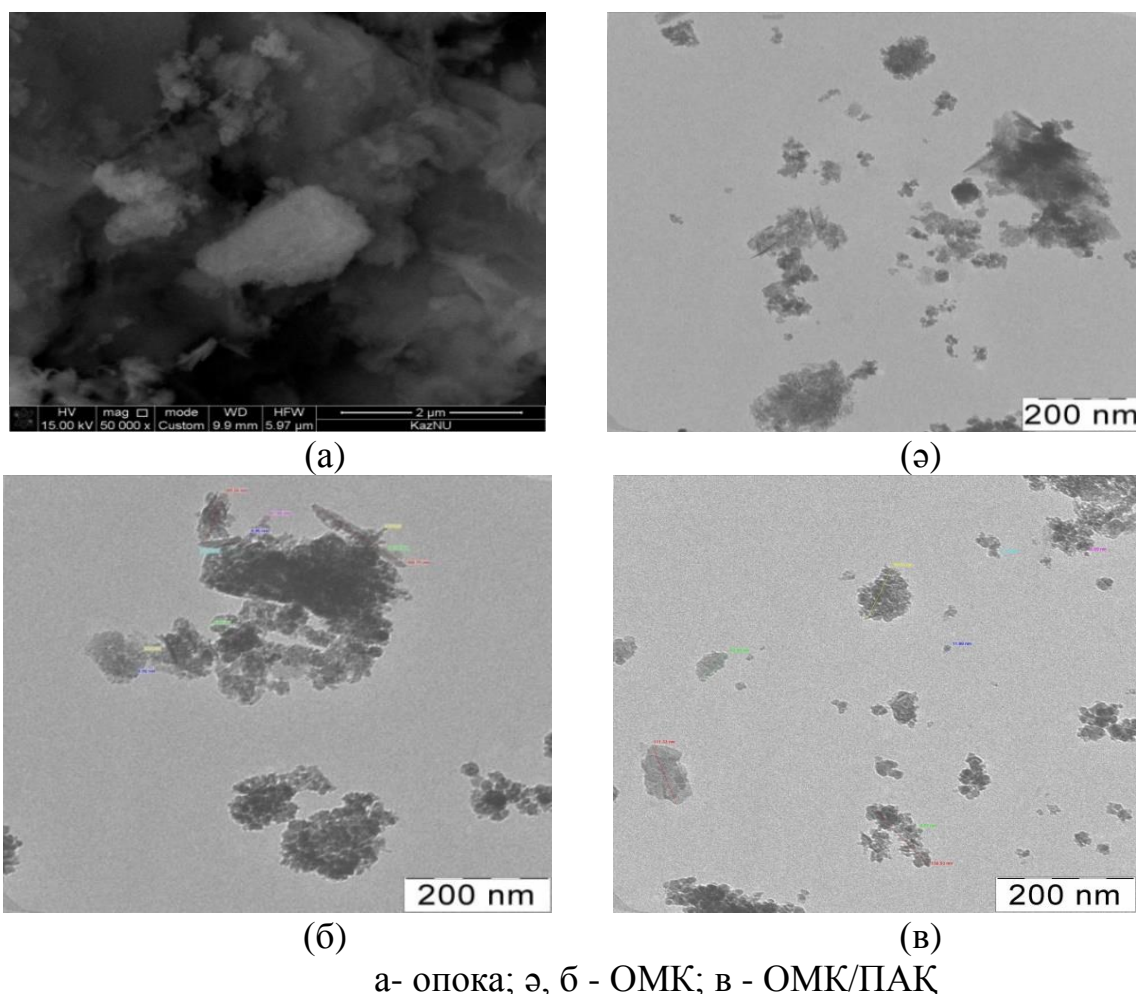


а - бентонит; б, в - БМК; г, ф - БМК/ПАҚ

Сурет 20 – Бентонит–магнетит композиттерінің электронды микроскопиялық түсірілімдері

20-суретте бентонит–магнетит композитінің электронды микроскопиялық түсірілімдері берілген, 20-суретте (а) бентониттің бұлтқа ұқсас қатпарланған құрылымды екені көрінеді. Бентониттің қатпарланған кеңістік құрылымына магнетит бөлшектерінің орналасуы 20-суретте (б-в) анық байқалады, сонымен қатар магнетит бөлшектерінің басым бөлігі саз құрылымдарына иммобилизацияланғаны анық көрінеді. Бентонит пен опоканың композиттерінің (суреттер 20, 21) құрылымдарында айырмашылық аз,

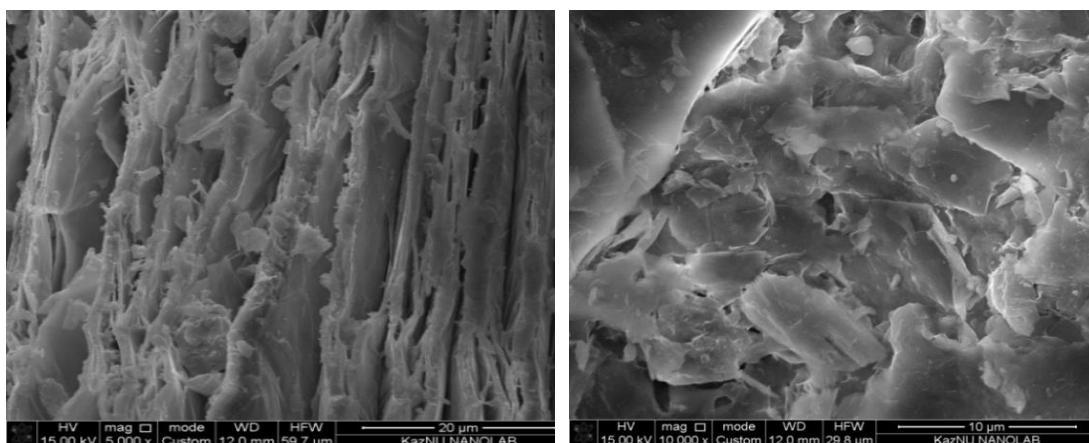
микроскопиялық суреттері бір–біріне ұқсайды, яғни магнетиттің опока кеңістік құрылымына да жақсы иммобилизацияланғанын көрсетеді [146, б.15]. .



Сурет 21 – Опока–магнетит композитінің электронды микроскопиялық түсірілімдері

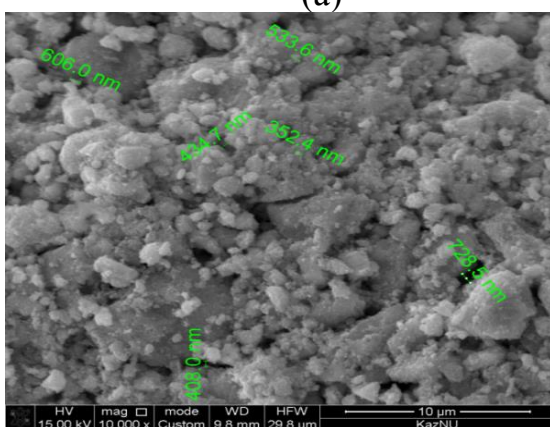
Вермикулит және вермикулит–магнетит композиттерінің СЭМ түсірілімдері 21–суретте көрсетілген. Бұл суреттен вермикулиттің кеңістік құрылымының слюда құрамдас талық қабаттардан тұратыны анық көрінеді. ВМК-тінің түзілуі нәтижесінде магнетиттің нанобөлшектері вермикулит сазының қатпарланған қабаттық құрылымдарын толықтай өзгертеді.

Магнетитті жеке күйінде және саз-магнетит композиттері ретінде қолдану олардың тұрақтылығын зерттеуді қажет етеді. Осыған байланысты бұл жүйелерді полиакрил қышылымен тұрақтандыру әрекеті жасалынды. Осы қарастырылып отырған 20–22–суреттерінің соңғы екеулері ПАҚ-пен өңделген композиттерге жатады. Полиакрил қышқылмен (ПАҚ) тұрақтандырылған композиттерінің 20 (г, ғ), 21 (в) және 22 (г, ғ) – суреттерінен көрініп тұрғандай, ПАҚ қосылғанда магнетит бөлшектерінің сфералық формасы бұзылады, бұл магнетит бөлшектерінің полимермен қапталғанынан болуы мүмкін. Сонымен қатар композиттік құрылымдардың да сыртқы пішінің бұзылғаны және жекеленгені байқалады [146, б.15].

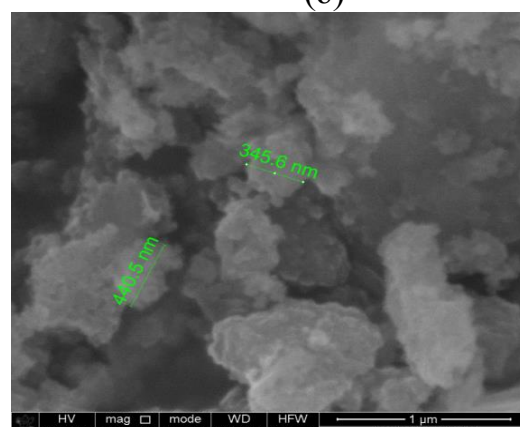


(a)

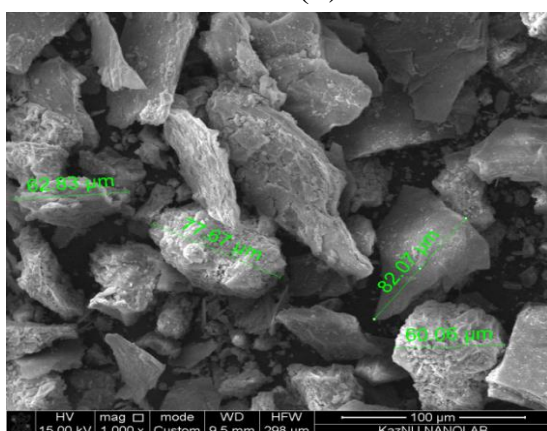
(ә)



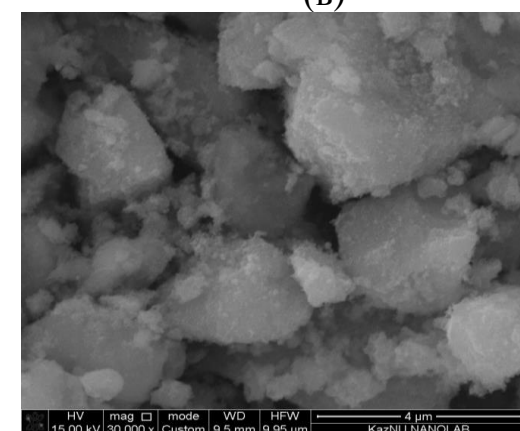
(б)



(B)



(Г)

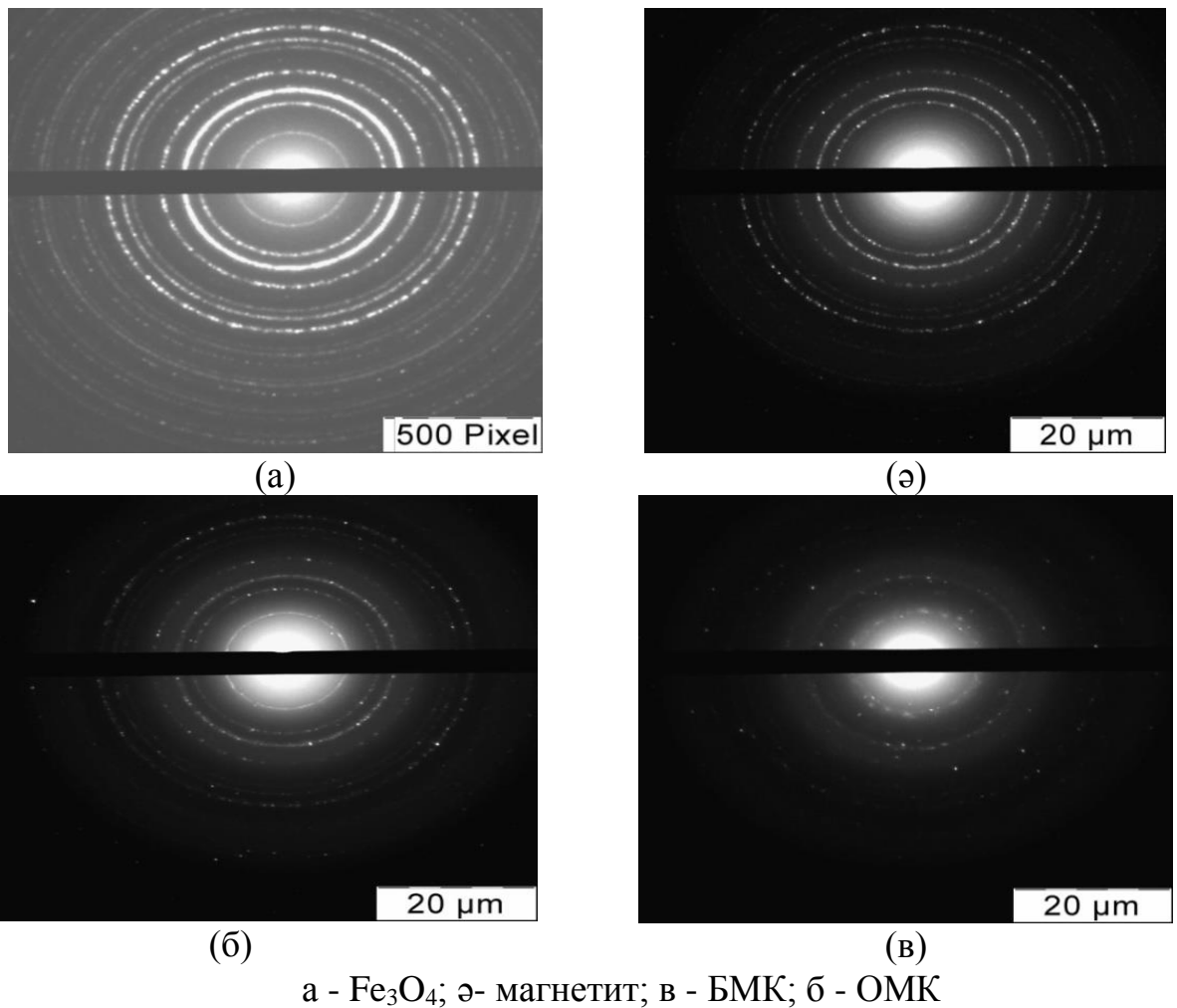


(Ғ)

а, ә- вермикулит; в, б- ВМК; г, ғ- ВМК/ПАҚ

Сурет 22 – Вермикулит–магнетит композитінің электронды микроскопиялық түсірілімдері

ТЭМ әдісін қолдана отырып синтезделген нанобөлшектердің құрылымын анықтау мақсатында нанобөлшектердің электронды дифракциясы анықталды, осындай электронды дифракциялық сызбаның типтік кескіні 48 – бет 23– суретте көрсетілген.



Сурет 23 –Бентонит және опока магниттік композиттерінің электронды дифракциялық түсірілімдері

Магнитті нанобөлшектердің эксперименттік дифракциясын эталондық  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ның дифракциялық үлгісімен салыстыру олардың дифракциялық қарқындылығының сәйкестігін көрсетті (сурет 23 а). Бұл жайт синтезделген композиттердің құрылымына магнетиттің кіретіндігін көрсетеді. [151] жұмыс авторлары монтмориллонит–магнетит композиті бойынша да ұқсас мәліметтер алған. Саз–магнетит композиттерінің дифракциялық түсірілімінен (сурет 23, б, в) байқағанымыздай, саз құрылымындағы магнетиттің аздығы дифракцияның солғындауына әкеледі. Сол себепті саз–магнетит композиттерінде дифракциялық кескіндер эталондық  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ның дифракциялық кескінімен салыстырғанда солғындау, бірақ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ның дифракциялық кескіні сақталған. БМК дифракциялық түсірілімі ОМК суретімен салыстырғанда анықтау, бұл айырмашылық олардың құрамындағы темір мөлшерімен байланысты. Рентген флуоресценттік талдау әдісі бойынша БМК-де Fe үлесі 80,27 % және ОМК-де 68,7 % құрайды (49 б., кесте 1), яғни БМК-де темір мөлшері бастапқы сазбен салыстырғанда 62 %-ға, ал ОМК-де 48 %-ға көбейген, осыдан-ақ бентониттің магнетитпен жақсы қанығатындығын көруге болады.



Сонымен, СЭМ және ТЭМ нәтижелері алдын-ала активтендірілген саздар қатысында магнетит синтездеу бентонит, опока, вермикулиттің пакетаралық кеңістігінде саз-магнетит композиттерін алуға мүмкіндік беретіндігін көрсетті. Магнетит бөлшектерінің саздар құрылымына енгендігі олардың сәуле дифракциясына қабілеттігімен негізделді. Дифракция қарқындығы мына қатарда азаяды: эталондық  $Fe_3O_4$  > синтезделген магнетит > бентонит–магнетит композиті > опока–магнетит композиті. Полиакрил қышқылымен тұрақтандыру композит бөлшектерін агрегациядан сақтайтындығы анықталды.

### 3.1.2 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерін рентгенфлюоресценттік талдау әдісімен зерттеу

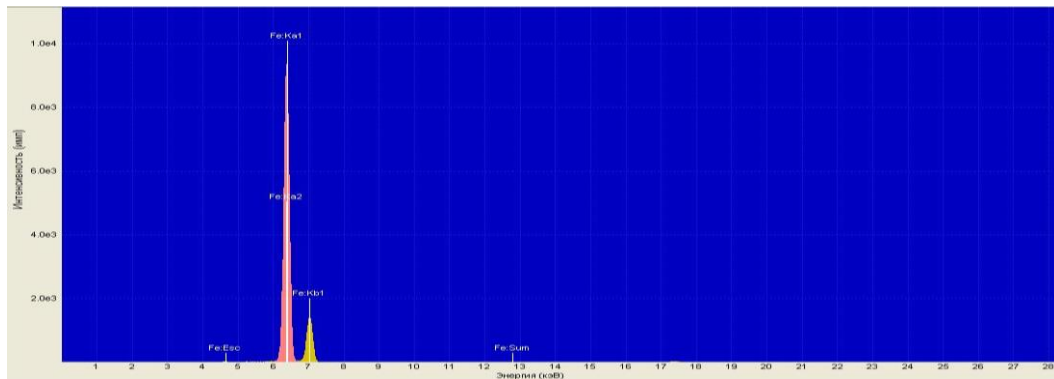
Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің химиялық құрамын анықтау мақсатында рентгенфлюоресценттік талдау әдісі қолданылды. Бұл жүйелердің элементтік және сандық құрамы 1–кестеде (50 б., сурет 24) көрсетілген. Химиялық талдау мәліметтері бойынша магнетиттегі Fe-дің массалық үлесі 100 % құрайды. Оның себебі атомдық массасы 30-дан төмен элементтерді анықтай алмайды, сол себепті Fe оксидтеріндегі оттегі есепке алынбаған. Бентониттің құрамында кремний мөлшері ең көп 51,40 %, Fe және Al-дің массалық үлестері сәйкесінше 18,22 % және 21,99 % құрайды, ал басқа қоспалардың массалық үлестері төмен. Синтезделіп алынған бентонит–магнетит композитінің химиялық құрамы бойынша олардағы кремний мөлшері 5 есе азайып, 51,4 %-дан 9,15 %-ға төмендеді, ал Fe төмен мөлшері 4 есе артып, 18,22 %-дан 80,27 %-ға дейін барады.

Кесте 1 – Магнетит және саз–магнетит композиттерінің химиялық құрамы

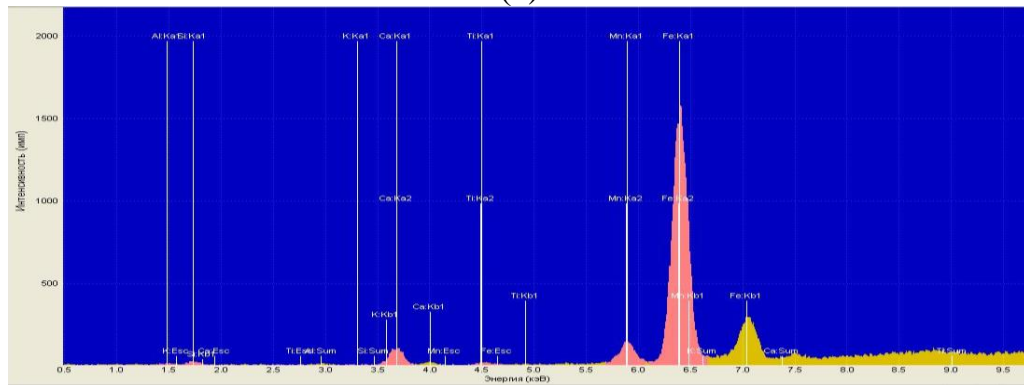
Тип	Бентонит	БМК	Опока	ОМК	Вермикулит	БМК	Магнетит
Элемент	Мөлшері, %	Мөлшері, %	Мөлшері, %	Мөлшері, %	Мөлшері, %	Мөлшері, %	Мөлшері, %
Fe	18,22	80,27	20,53	68,72	45,30	77,51	100
Si	51,40	9,15	58,48	20,01	19,60	9,30	–
K	0,31	0,10	2,65	0,43	3,51	0,92	–
Ca	4,23	0,23	4,31	0,46	1,52	0,50	–
Ti	0,31	0,05	0,77	0,08	2,90	0,73	–
Mn	1,44	0,11	0,11	0,04	0,15	0,13	–
Cr	–	–	0,11	0,02	0,04	0,05	–
Al	21,99	9,40	12,28	9,44	21,68	18,10	–
Cl	1,87	0,24	0,90	0,55	0,55	0,01	–
Zn	–	–	1,69	0,26	1,96	–	–

Минерал опоканың химиялық құрамына келсек кремний мөлшері 58,48 %, Fe 20,53 % және Al 12,28 % құрайды, ал басқа қоспалардың массалық үлестері 5 %-дан аспайды. Синтезделіп алынған опока–магнетит композитінің химиялық

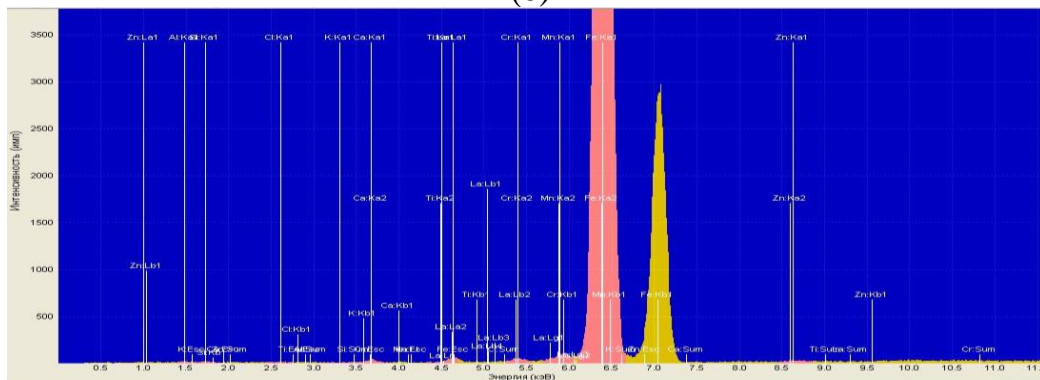
құрамында кремний мөлшері композитте 3 есе мөлшерінде азайып, 58,48 %-дан 20,01 %-ға төмендеді, Fe мөлшері 3 еседен аса көбейіп, 20,53%-дан 68,72 %-ға жетеді. Вермикулитте Si мөлшері басқа саздармен салыстырғанда 2-3 есе төмен, яғни 19,60 %-ды құрайды. Ал темір мөлшері өте жоғары, ол 45,3 %-ді ұстайды, бұл шама композит синтезінен кейін 77,51 %-ға дейін артқан. Сонымен қатар вермикулит құрамына кіретін Al мен Si мөлшері сәйкесінше 18,10 %-ға және 9,30 %-ға төмендейді. Саз–магнетит композиттеріндегі темір мөлшерінің бірнеше есе артуы саз құрылымдарында магнетиттің түзілгенін көрсетеді.



(а)



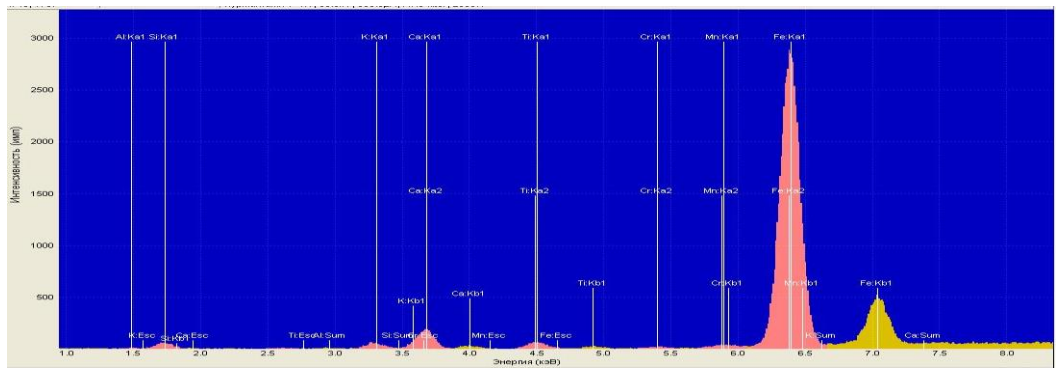
(ә)



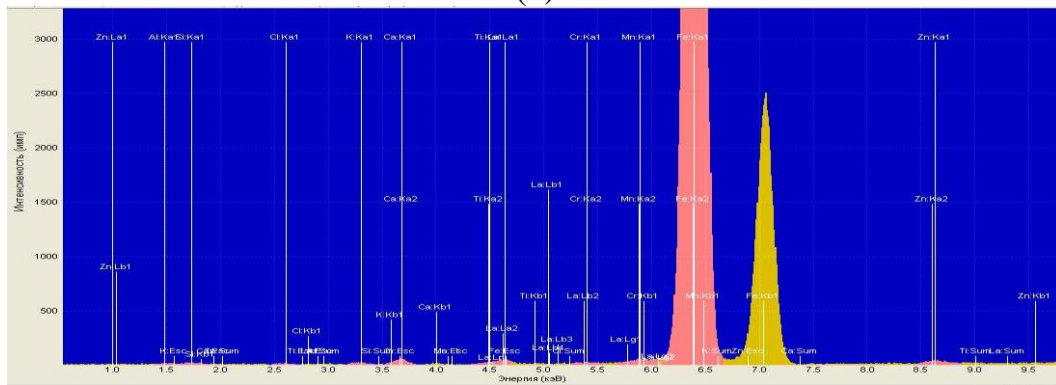
(б)

а - магнетит; ә - бентонит; б - БМК

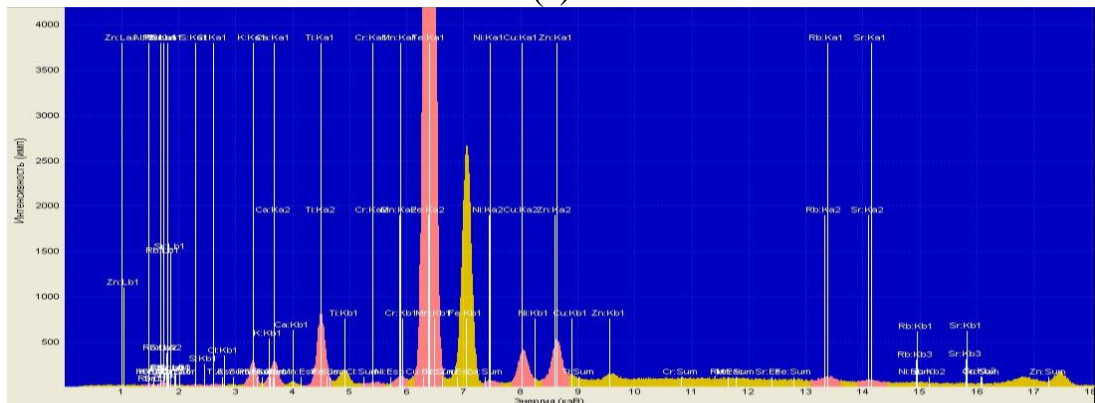
Сурет 24 – Саздар мен олардың магниттік композиттерінің рентгенфлуоресценттік түсірілімдері



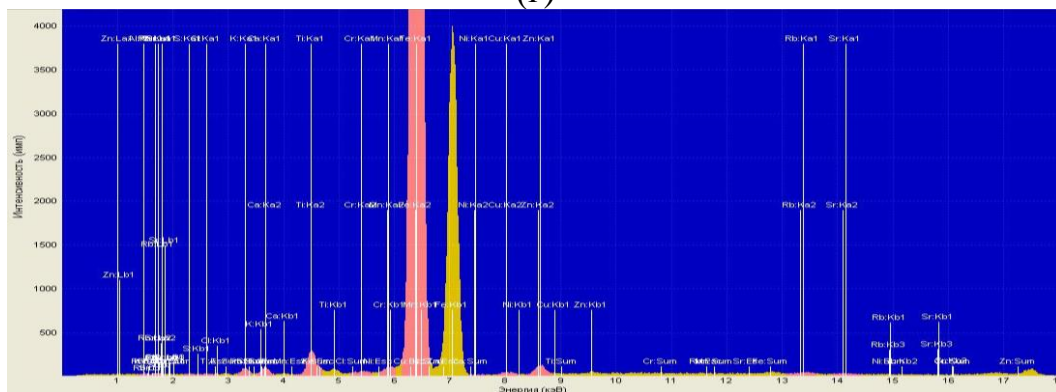
(B)



(Gamma)



(F)



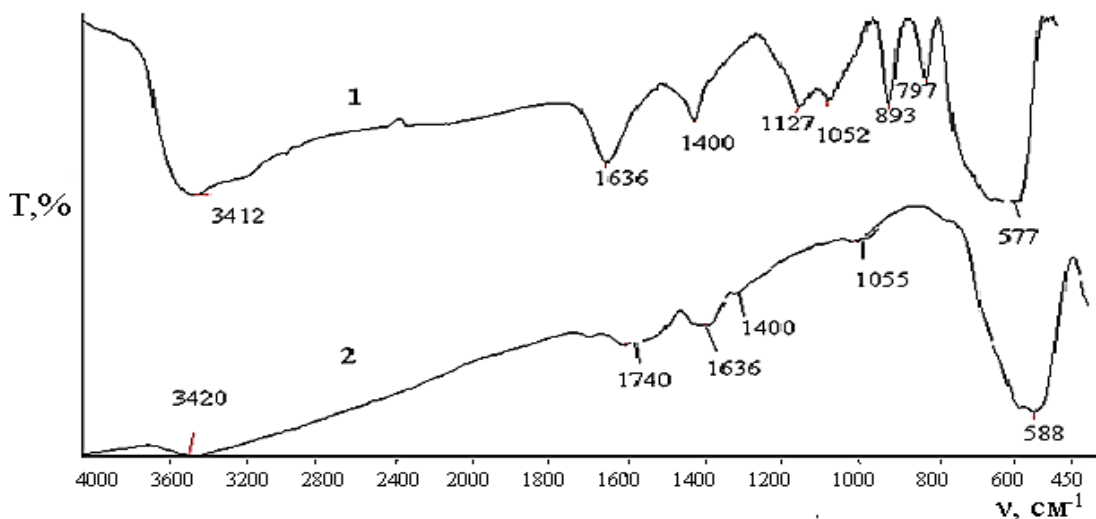
(D)

в- опока; г- ОМК; ф - вермикулит; д - ВМК  
24-суреттің жалғасы

### 3.1.3 Саз–магнетит композиттерінің түзілуін ИҚ–спектроскопиялық әдіспен зерттеу

*Магнетит және магнетит–ПАҚ композит жүйелерінің ИҚ–спектрі.* Магнетит және саз–магнетит композиттерін ИҚ–спектроскопиялық зерттеу арқылы саз құрылымында магнетиттің пайда болуы туралы қосымша ақпарат алуға және олардың беткі қабатындағы функционалдық топтардың сапалық құрамын анықтауға мүмкіндік береді. Сол себепті ең алдымен магнетит бөлшектері ИҚ–спектроскопиялық әдіспен зерттелінді. 25–суреттен (спектр 1) көріп отырғанымыздай,  $3412\text{ см}^{-1}$  және  $1636\text{ см}^{-1}$  аймағындағы сәуле жұтылу жолағы судың және магнетиттің О–Н байланыстарының деформациялық тербелістеріне жатады [152, 153, 154].  $1400\text{ см}^{-1}$  және  $577\text{ см}^{-1}$  жиілігіндегі жолақтар магнетиттің Fe–О байланысын сипаттайды.  $893\text{ см}^{-1}$  жолағы [151] мәліметтеріне сәйкес, магнетит құрамындағы гетитті ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) сипаттауы мүмкін.  $797\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтары  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  қосылысын, ал  $1127\text{ см}^{-1}$ -дегі тербеліс С–О–С байланыстарын көрсетеді [151, 152, 155].

Магнетитті полиакрил қышқылымен тұрақтандырғаннан кейінгі ИҚ–спектрде (сурет 25, спектр 2), ОН топтарына тән  $3420\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтарының қарқындылығы айтарлықтай төмендеген,  $1127\text{ см}^{-1}$ ,  $893\text{ см}^{-1}$  және  $797\text{ см}^{-1}$ -дегі жолақтары жоғалып,  $1400\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–О байланыстарын беретін жұтылу жолағы айтарлықтай төмендеген.  $1740\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиілігіндегі жолақ  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$  байланыстарының пайда болғанын көрсетеді. Бұл мәліметтерден полимердың магнетит бетімен байланысқанын болжауға болады [153, 154].

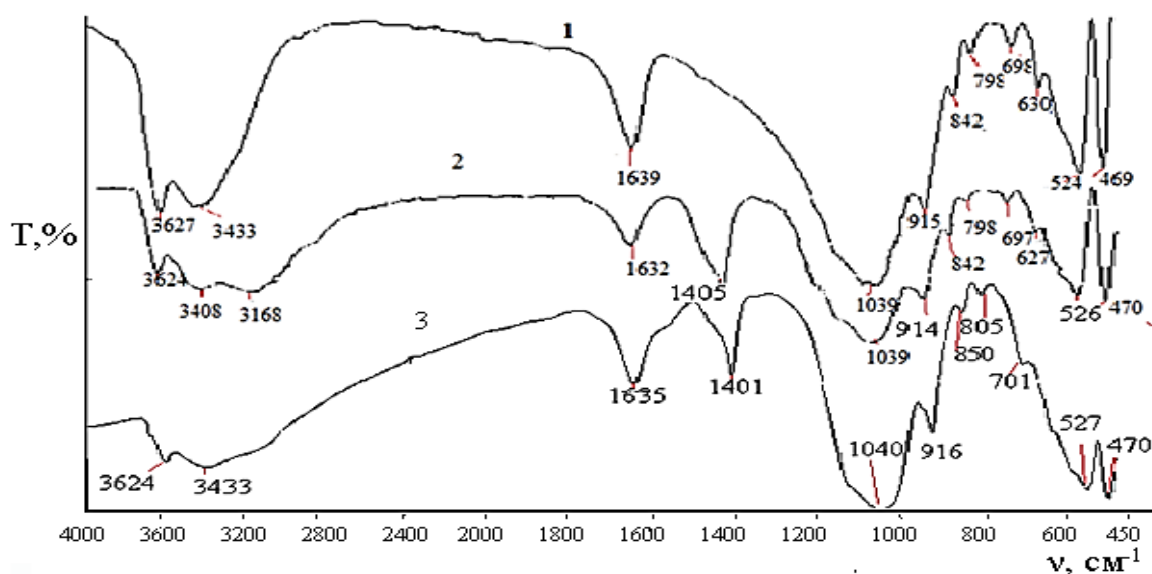


1-магнетит; 2- магнетит-ПАҚ (2)

Сурет 25 – Магнетит сорбенттерінің ИҚ–спектрлері

*Бентонит, бентонит–магнетит және бентонит–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері.* Магнетит пен бентониттің өзара әрекеттесу механизмін талдау үшін бастапқы минералдар мен композиттерінің ИҚ–

спектроскопиялық зерттеулері жүргізілді (сурет 26). Бастапқы бентониттің ИҚ–спектрінде (спектр 1) силикатты топтарға тән шыңдар табылды.  $3627\text{ см}^{-1}$ ,  $3433\text{ см}^{-1}$  және  $1639\text{ см}^{-1}$  жиіліктер жолақтары адсорбцияланған су молекулалары мен минералдың SiOH–топтарының OH–тобының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді.  $1039\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиілігі кезінде Si–O–Si байланыстарының деформациялық тербелістерін сипаттайды [153, 155].  $698\text{ см}^{-1}$  және  $630\text{ см}^{-1}$  спектрлері бойынша шағын шыңдар Si–O және Al–O байланыстарына жатқызылады [156, 158, 159], ал  $524\text{ см}^{-1}$  және  $469\text{ см}^{-1}$  кезінде Al–O–Si байланыстарына сәйкес келеді [140, p.62].



1-бентонит; 2-БМК; 3- БМК/ПАҚ

Сурет 26– Бентонит, бентонит–магнетит және бентонит–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері

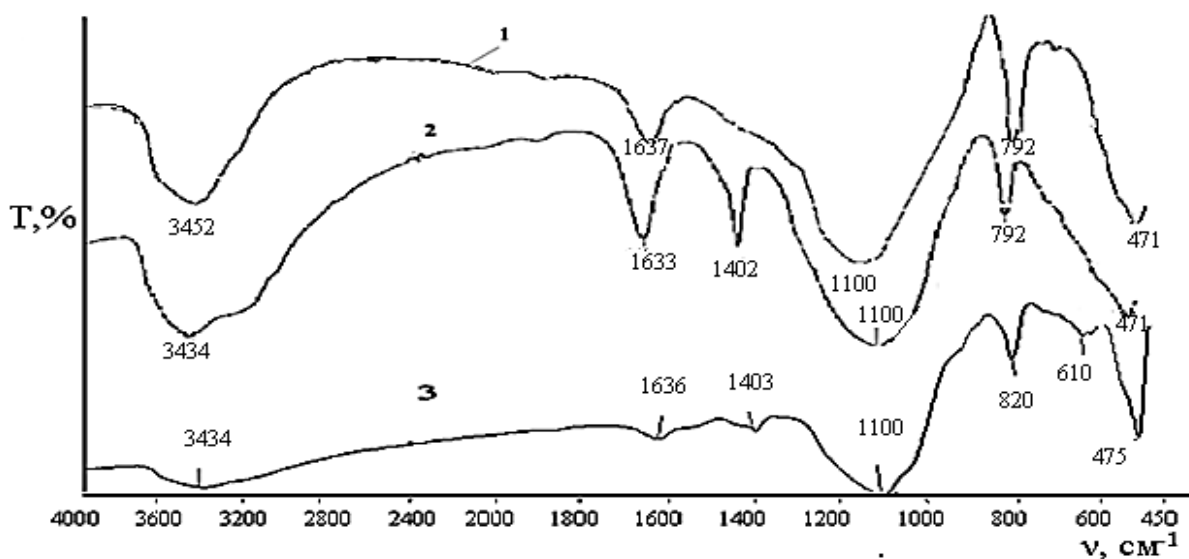
Бентонит–магнетит композитінің (қисық 2) ИҚ–спектрі жағдайында бұл шыңдардың қарқындылығы мен орналасуы өзгереді, сонымен бірге  $1632\text{ см}^{-1}$  және  $1405\text{ см}^{-1}$  жиіліктері кезінде жаңа шың пайда болады.  $1632\text{ см}^{-1}$ -де шыңның пайда болуын бентонитте адсорбцияланған су молекулаларына тән  $1639\text{ см}^{-1}$ -дегі шыңның ығысуы ретінде қарастыруға болады, сонымен қатар мұнда магнетитте адсорбцияланған су пайда болуы мүмкін [153], оның қарқындылығының төмендеуі бентонит пен магнетиттің оның композитіне ауысқан кезде су молекулаларының жоғалуы туралы болжамды растайды.  $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  жиілік диапазонында Fe–O байланысының деформациясы мен созылмалы тербелісінің көрнісі [154-156]. Барлық мүмкіншіліктер бойынша, композитте пайда болған  $1405\text{ см}^{-1}$  көрнекілік шыңды Fe–O байланысының деформациялық тербелісіне жатқызуға болады, бұл FeO тобының бентонит құрылымына ішінара енгенін көрсетуі мүмкін.

Бентонит–магнетит композитін полиакрил қышқылымен тұрақтандырғаннан кейінгі ИҚ–спектрінде (спектр 3) өзгерістер аз, бірақ  $3624\text{--}$

1800  $\text{cm}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінің пәрменділігі төмендейді. 1000-550  $\text{cm}^{-1}$  аралығында спектр ені кішірейеді және FeO байланысын сипаттайтын жолақтар сақталып қалған. Сонымен қатар пәрменділігі төмен 798  $\text{cm}^{-1}$  және 627  $\text{cm}^{-1}$  тербеліс жиіліктері жойылып, орнына пәрменділігі төмен 805  $\text{cm}^{-1}$  және 701  $\text{cm}^{-1}$  жиіліктері пайда болады, олар C–H байланыстарын береді, бұл композиттің теріс зарядты полимермен байланысатынын көрсетеді.

*Опока, опока–магнетит және опока–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері.* Бастапқы минералдың ИҚ–спектроскопиялық түсірілімінен опокадағы силикаттық топтардың әртүрлі күйіне тән тербеліс жиіліктерінің шыңдарын көруге болады (сурет 27, спектр 1). 3434  $\text{cm}^{-1}$  жұтылу және 1637  $\text{cm}^{-1}$  аймағында судың және силикат топтарының O–H байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары байқалады. 1100  $\text{cm}^{-1}$  және 471  $\text{cm}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінде Si–O–Si байланыстарының валенттік және деформациялық тербелістеріне тән шыңдар көрінеді. 792  $\text{cm}^{-1}$ -дегі тербеліс шыңдары опока құрамындағы металл оксидтеріне Al–O сәйкес болуы мүмкін [140, p.62, 153, 157].

Опока–магнетит композитінің ИҚ–спектрінде бентонит–магнетит композиті сияқты 1402  $\text{cm}^{-1}$  жиілігінде жаңа тербеліс шыңы пайда болады (сурет 27, спектр 2), оның саз құрамына енген магнетиттің Fe–O байланысын көрсететіні жоғарыда айтылып өтілді. Сонымен, ИҚ–спектроскопиялық зерттеулер синтезделген магнетиттің опоканың да құрамына кіргенін көрсетеді, яғни олардың композитінің түзілгендігін растайды.



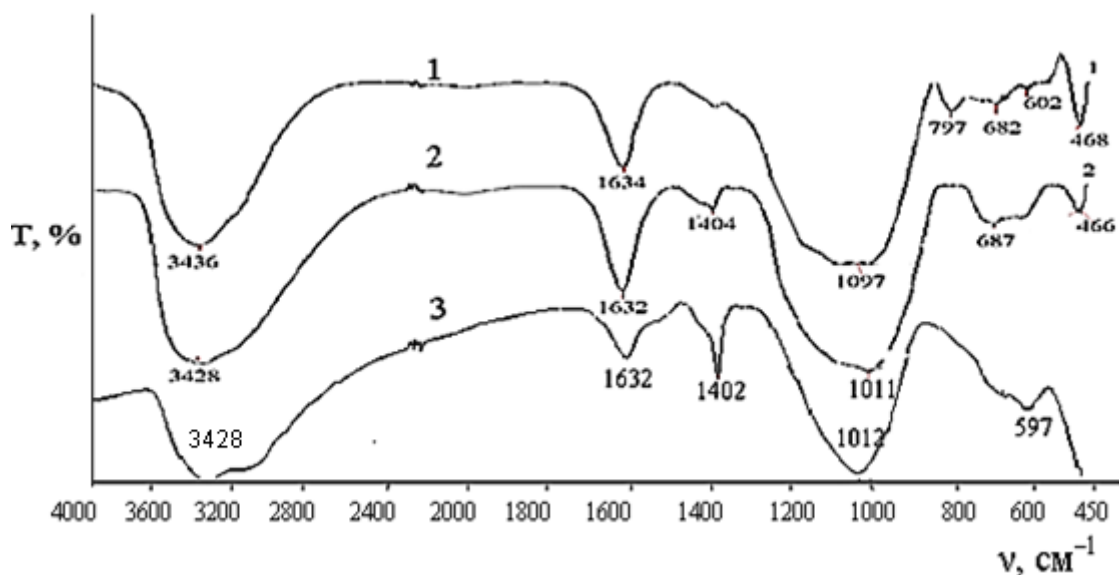
1-опока; 2-ОМК; 3- ОМК/ПАҚ

Сурет 27 – Опока, опока–магнетит және опока–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері

Опока–магнетит композитін полиакрил қышқылымен тұрақтандырғаннан кейінгі ИҚ–спектрінде (спектр 3) композитке тән көрнекі шыңдардың қарқындылығы қатты төмендеген, 792 см<sup>-1</sup> тербеліс жиілігі жойылып, оның орнына пәрменділігі төмен 820 см<sup>-1</sup> және 610 см<sup>-1</sup> тербеліс жиіліктерінде С–Н байланыстарын беретін шыңдар пайда болған. Екі композитте де 1403 см<sup>-1</sup> жұтылу жолағының төмендеуі полимердің COO<sup>-</sup> топтарының магнетиттің оң зарядтымен FeO<sup>+</sup> байланысып сыртқы сферасын қаптауы мүмкін, бұл ТЭМ көрсеткен нәтижелерді дәлелдей түседі [146, б.14, 158].

*Вермикулит, вермикулит–магнетит және вермикулит–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері.* Вермикулит (спектр 1) және оның магниттік композитінің (спектр 2) ИҚ–спектрлері 28–суретте берілген. Вермикулиттің 3436 см<sup>-1</sup> және 1634 см<sup>-1</sup> аймағында судың және силикат топтарының О–Н байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары байқалады. 1097 см<sup>-1</sup> және 468 см<sup>-1</sup> тербеліс жиіліктерінде Si–O–Si топтарын көрінеді. Бұл барлық саздарда силикат 1000–1100 см<sup>-1</sup> аралығында болатынын көрсетеді. 797 см<sup>-1</sup>-дегі тербеліс шыңы вермикулит құрамындағы металл оксидтеріне сәйкес болуы мүмкін [143, р.606, 152, 153].

Вермикулит–магнетит композитінің ИҚ–спектрінде БМК-мен ОМК-де болған 1404 см<sup>-1</sup> жиілігінде жұтылу жолағы көрінеді, бірақ қарқындылығы төмен (сурет 28, спектр 2), бұны саз құрамына енген магнетиттің Fe–O байланысы деп сипаттағанбыз. Пәрменділігі төмен 797 см<sup>-1</sup> мен 602 см<sup>-1</sup> шыңдары жойылған. ИҚ–спектроскопиялық зерттеулер вермикулит құрылымына магнетиттің кіргенін көрсетеді, яғни саз-магнетит композиті түзіледі.



1-вермикулит; 2-ВМК; 3- ВМК/ПАҚ

Сурет 28 – Вермикулит, вермикулит–магнетит және вермикулит–магнетит–ПАҚ композиттерінің ИҚ–спектрлері

Вермикулит–магнетит композитін полиакрил қышқылымен тұрақтандырғаннан кейінгі ИҚ–спектрінде (спектр 3)  $1632\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінің пәрменділігі төмендеп, ал, керісінше,  $1402\text{ см}^{-1}$  жиіліктерінің пәрменділігі жоғарылаған, бұл FeO-мен байланысқан силикат топтарына байланысуға деген бәсекелестіктің жоғарылығын көрсетеді.  $687\text{ см}^{-1}$ ,  $474\text{ см}^{-1}$  және  $466\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктері жойылып, олардың орнына пәрменділігі төмен  $597\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктері пайда болады, ( $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ -де: C–C, C–N, C–O не C–H, O–H, N–H байланыстарын көрсетеді), ол композитте полимерге тән C–H не C–C байланыстарын береді [153]. Бұл полимердің функционалдық топтарының силикат SiOH топтарымен H-байланыстар түзу мүмкіндігін көрсетеді [160].

Саздар мен саз–магнетит жүйелерінің ИҚ–спектроскопиялық зерттеулері бойынша аталмыш үш сазда да магниттік композит түзуде ұқсас өзгерістердің болуы және магнетитке тән бірнеше шыңдардың пайда болуы саз-магнетит композиттерінің түзілгенін көрсетеді.

### 3.1.4 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің рентгендифрактометрлік анализі

*Бентонит, бентонит–магнетит және бентонит–магнетит–ПАҚ композиттерінің рентгендік дифрактограммалары.* Магнетит және саз–магнетит композиттерінің минералдық құрылымын анықтауда рентгенфазалық әдіс аса көп ақпарат береді [152]. Осыған орай бентонит, опока және вермикулит саздары негізінде алынған магниттік композиттерінің дифрактограммалары түсірілді (58 б., 29–сурет). Бентонит дифрактограммасында  $2\theta$  бұрышының шыңдар мәндері  $6,06; 12,22; 17,78; 19,78; 26,57; 35,18$  және  $61,98^\circ$  (сурет 29, қисық 1), олардың арасында  $6,06$  және  $19,78^\circ$  шыңдар ең жоғары болып табылады. Бентониттің негізгі минералдық құрамын монтмориллонит құрайды, рентгендік дифракциялық үлгілерде  $2\theta = 6,06; 19,78; 26,57^\circ$  шыңдары монтмориллонитқа тән, сонымен бірге кристобалиттің, плагиоклаз және гидрослюдаға тән құрылымдары анықталды. Силикатты қабаттар арасындағы ара қашықтық  $14,57\text{ \AA}$  болады, ол базалық рефлекс деп қарастырылады.

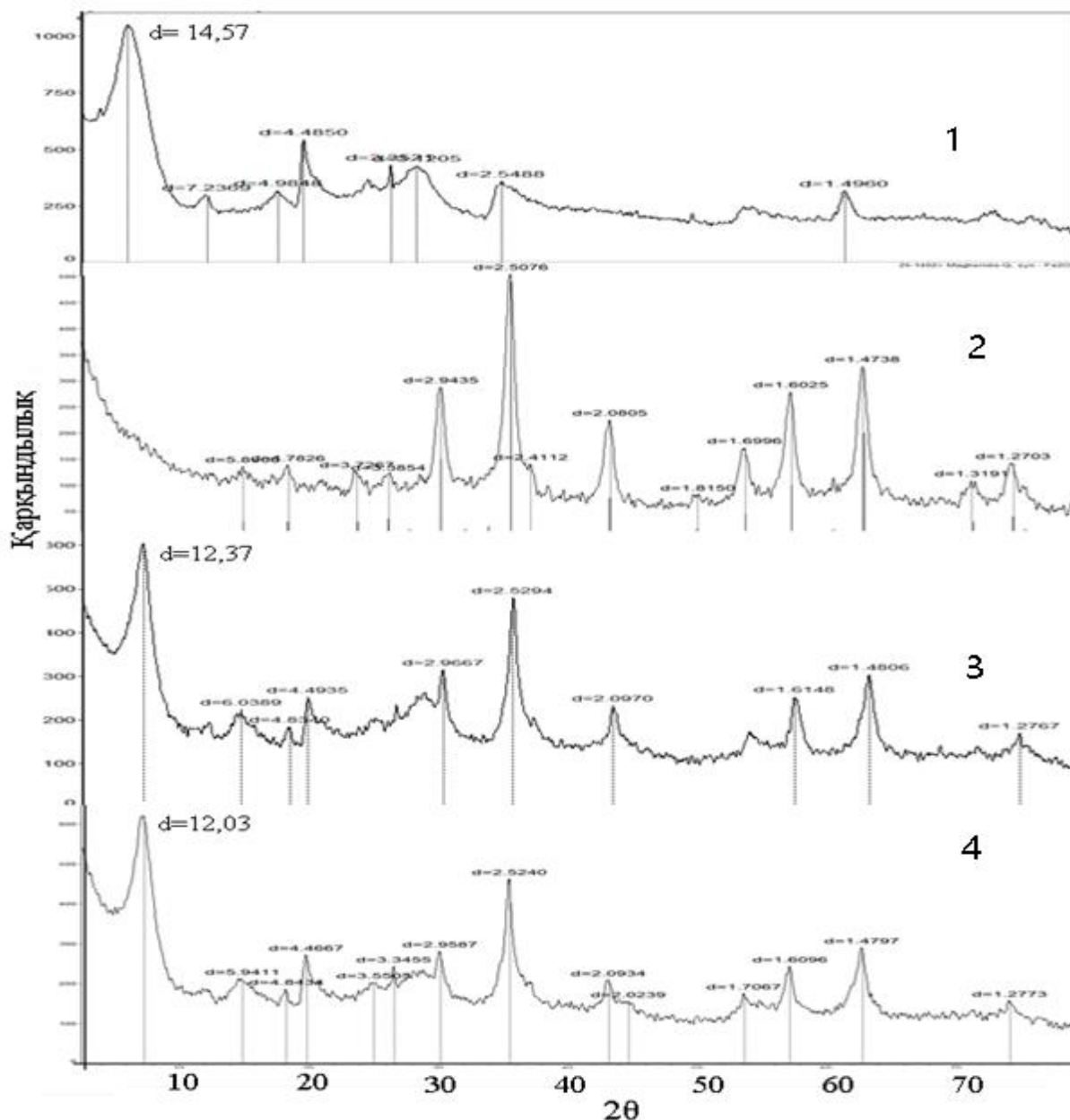
Синтезделген магнетит дифрактограммасында көрнекі шыңдар  $2\theta$ -ның  $30,09; 35,47; 43,37; 53,80; 57,60; 62,60$  және  $74,22^\circ$  мәндерінде пайда болады (сурет 29, қисық 2). Магнетитке тән  $2\theta 30,09; 35,47; 57,60$  және  $74,22^\circ$  шыңдары композиттерде пайда болған. Осындай нәтижелерді [151, 157] авторлары алған композиттерінде де магнетиттің  $2\theta$  бұрышы пайда болған және оларды  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -нің кристалдық құрылымымен байланыстырған.

Бентонит–магнетит композитінде силикаттарға тән шыңдар бұрыштарының қарқындылығы шамалы төмендейді, сонымен қатар бірнеше шыңдар жойылып, магнетитке тән шыңдар пайда болған ( $30,09; 35,47; 56,99; 74,22^\circ$ ). Саз базалық рефлексі (қабат аралық қашықтық) композициялық құрылым түзгенде  $14,57\text{ \AA}$ -нен  $12,37\text{ \AA}$ -ге дейін төмендейді. Бұл бентонитті  $\text{FeCl}_3$  ерітіндісімен өңдеу кезінде  $\text{Fe}^{3+}$  иондары бентонит қабатының құрылымын тұрақтандыратын  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  және  $\text{Mg}^{2+}$  катиондарымен ауысуына



байланысты болуы мүмкін. [69, p.3627] сәйкес,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  және  $Fe^{3+}$  иондарының радиусы сәйкесінше 1,33; 0,98; 0,74 және 0,67 Å құрайды, сол себепті бентонит–магнетит композиті синтезі кезінде монтмориллониттың қабат аралық кеңістігінің төмендеуі байқалды. [32, p.135] жұмыс авторлары алмастырғыш катиондар  $H^+$  иондарымен алмасады деп жорамалдаған, дегенмен олар маңызды дәлелдеме бермейді. Осылайша, бентониттің кеңістігінде магнетит бөлшектерімен қатар, бос  $Fe^{3+}$  иондарымен ион алмасу жүреді деп болжауға болады. Сонымен қатар сазды бөлшектердің бетіне магнетит бөлшектері сорбциялануы да мүмкін. Бір қарағанда, екі компоненттен тұратын композиттің мөлшері бастапқы тасымалдаушы бентониттің өлшемінен кіші болуы таңқаларлық болып көрінеді. Алайда, мұнда келесі жағдайларды ескеру қажет: бентониттің парақша аралық кеңістігіндегі металл иондарымен  $Fe^{3+}$  иондары арасында ион алмасуы бентонит парақша аралық құрылымының кішіреюіне әкелуі мүмкін [159]. Бұл әсерлер бентонит бөлшектерімен салыстырғанда құрамдас композит бөлшектердің мөлшерінің төмендеуіне әкелуі мүмкін.

Бентонит–магнетит композитін полиакрил қышқылымен тұрақтандырғаннан кейінгі дифрактограмманың 2 $\theta$  мәндерінде соншалықты өзгерістер байқалмайды (сурет 29, қисық 4). Бірақ 35,47 және 62,6° 2 $\theta$  бұрыштарына тән шыңдар биіктігі артып, кей шыңдардың пәрменділігі сәл төмендеген, сонымен бірге композит құрылымында қабат аралық қашықтық 12,37 Å-нен 12,03 Å-ге дейін төмендейді. Бұл полимер тізбегінің саздың парақша аралық қабаттарына «тігу» әсері салдарынан болуы мүмкін. Бұндай парақшалар аралығының кішіреюі опока және вермикулит композиттерінде де байқалды. Сонымен қатар ПАҚ-пен тұрақтандырылған композиттерде (қисық 4) жалпы шыңдардың бәсеңденуі байқалады, себебі, ПАҚ-пен өңделген композиттер жоғары температурада кептірілмейтіндіктен (тек 70 °С) магнетиттің кристалдық құрылымдарының айқындалуы төмен болуы мүмкін. [77, p.88] жұмыста гумин қышқылы бойынша өңделген магнетиттің кристалдық құрылымдарының азайғаны көрсетілген. Осы келтірілген мәліметтер саз құрылымындағы магнетит синтезінде магнетиттің бентонит парақша аралық құрылымына енуі олардың композит түзетінін көрсетеді.

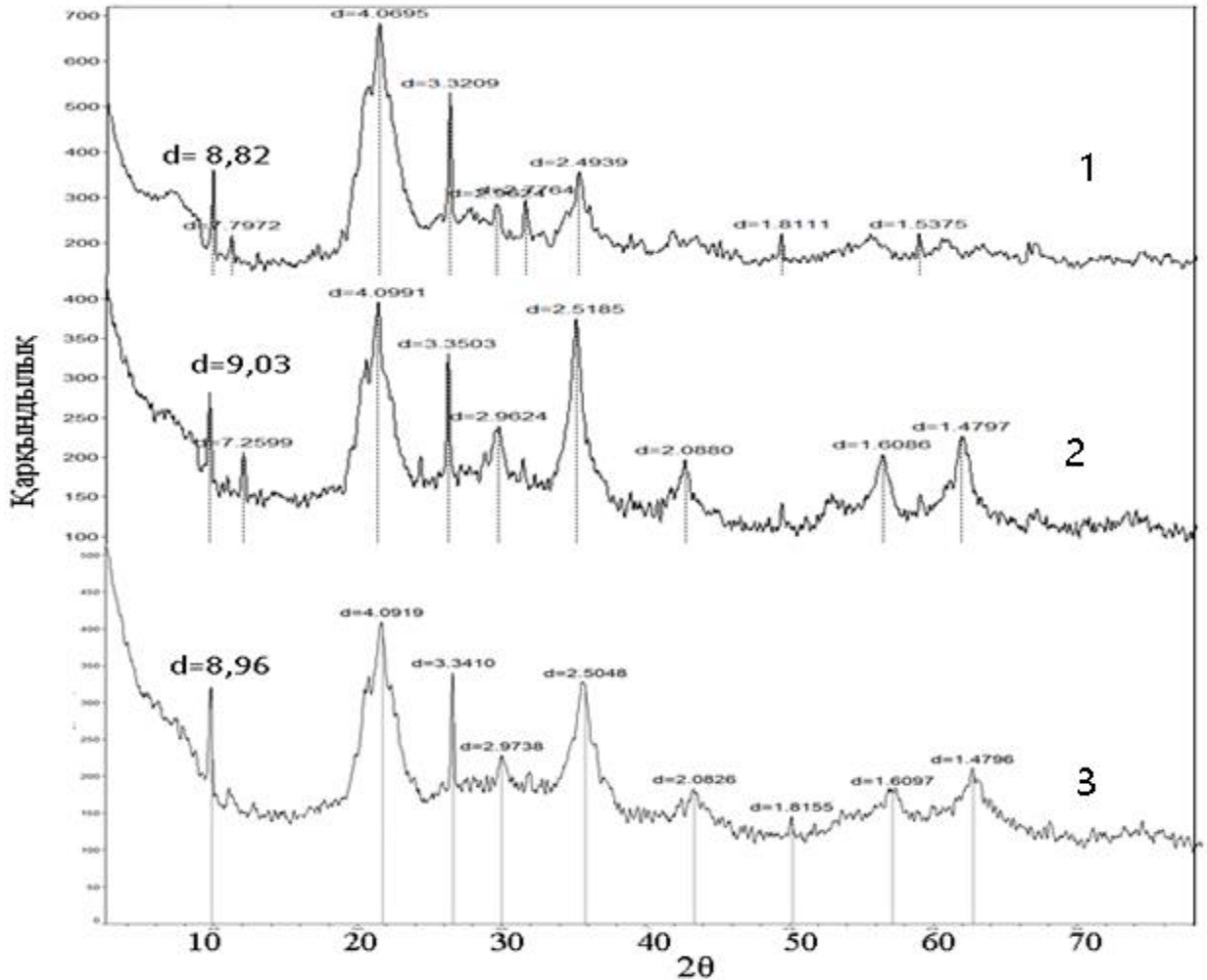


1 - бентонит; 2 - магнетит; 3 - БМК; 4 - БМК/ПАҚ

Сурет 29 – Бентонит және бентонит негізінде алынған композиттердің дифрактограммалары

*Опока, опока–магнетит және опока–магнетит–ПАҚ композиттерінің рентгендік дифрактограммалары.* Опока және опока–магнетит композитінің рентгендік дифрактограммалары 59-бет 30-суретте көрсетілген. Бастапқы минерал опоканың рентгендік дифрактограммасында  $2\theta$  бұрышының мәндері  $10,02; 11,33; 21,80; 26,82; 30,14; 32,21; 35,98; 50,34$  және  $60,13^\circ$  құрайды (қисық 1). Олардың ішінде аса жоғары шыңдар  $21,80; 26,82$  және  $35,98^\circ$  табылып отыр. Опока дифрактограммасында  $2\theta$  бұрышының  $20-25^\circ$  мәндері аумағында пайда болуы (фонның бір қалыпты жоғарылауы) саз құрылымында аморфты кремнеземнің көп мөлшерде болуын көрсетеді. Рентгенограммадағы үлкен шыңдар  $21,8-26,82^\circ$  тетрагональды кубтық кристобалитке тән. Бұл рентгендік

талдау нәтижелері аморфты опоканың борпылдақ құрылымды шөгінділерінің жауын-шашын әсерінен түрлену, рекристалдану үрдісі кезінде кристобалитке өтетінін болжауға негіз болып отыр. Кристобалит шыңы неғұрлым жоғары болса және кішкентай бұрыштар аймағына ауысса, соғұрлым кристобалиттің құрылымдық реттелу дәрежесі жоғары болады [143, 159]. Дифрактограммада  $2\theta$  бұрышының мәндері  $10,02$  және  $11,33^\circ$  болатын шыңдар монтмориллониттың әлсіз көріністеріне жатқызылады.  $35,98^\circ$ -та глауконитке тән орташа шың байқалады. Сонымен қатар плагиоклаз тобына жататын минералдарға тән шыңдар ( $30,14^\circ$ ) кездеседі.



1 - опока; 2 - ОМК; 3 - ОМК/ПАҚ

Сурет 30 – Опока және опока негізінде алынған магниттік композиттердің дифрактограммалары

Опока–магнетит композит дифрактограммасында магнетитте кездесетін аса көрнекі шыңдар  $2\theta$  бұрышының  $43,37$ ;  $57,22$  және  $62,74^\circ$  мәндерінде табылды (сурет 30, қисық 2). Бұл мәндердегі шыңдарды  $Fe_3O_4$ -ке жатқызуға болады. Композициялық құрылымының қабат аралық қашықтығы опокамен салыстырғанда  $8,82 \text{ \AA}$ -нен  $9,03 \text{ \AA}$ -ге артқан [159]. Бұл опоканың парақша

аралық кеңістігінде магнетиттің ұсақ бөлшектерінің орналасуының дәлелі болуы мүмкін. Бұл мәліметтер ТЭМ суреттері көрсеткен опока кеңістік құрылымына магнетит бөлшектерінің енуі салдарынан композициялық құрылымның қалыптасқанын дәлелдей түседі [158].

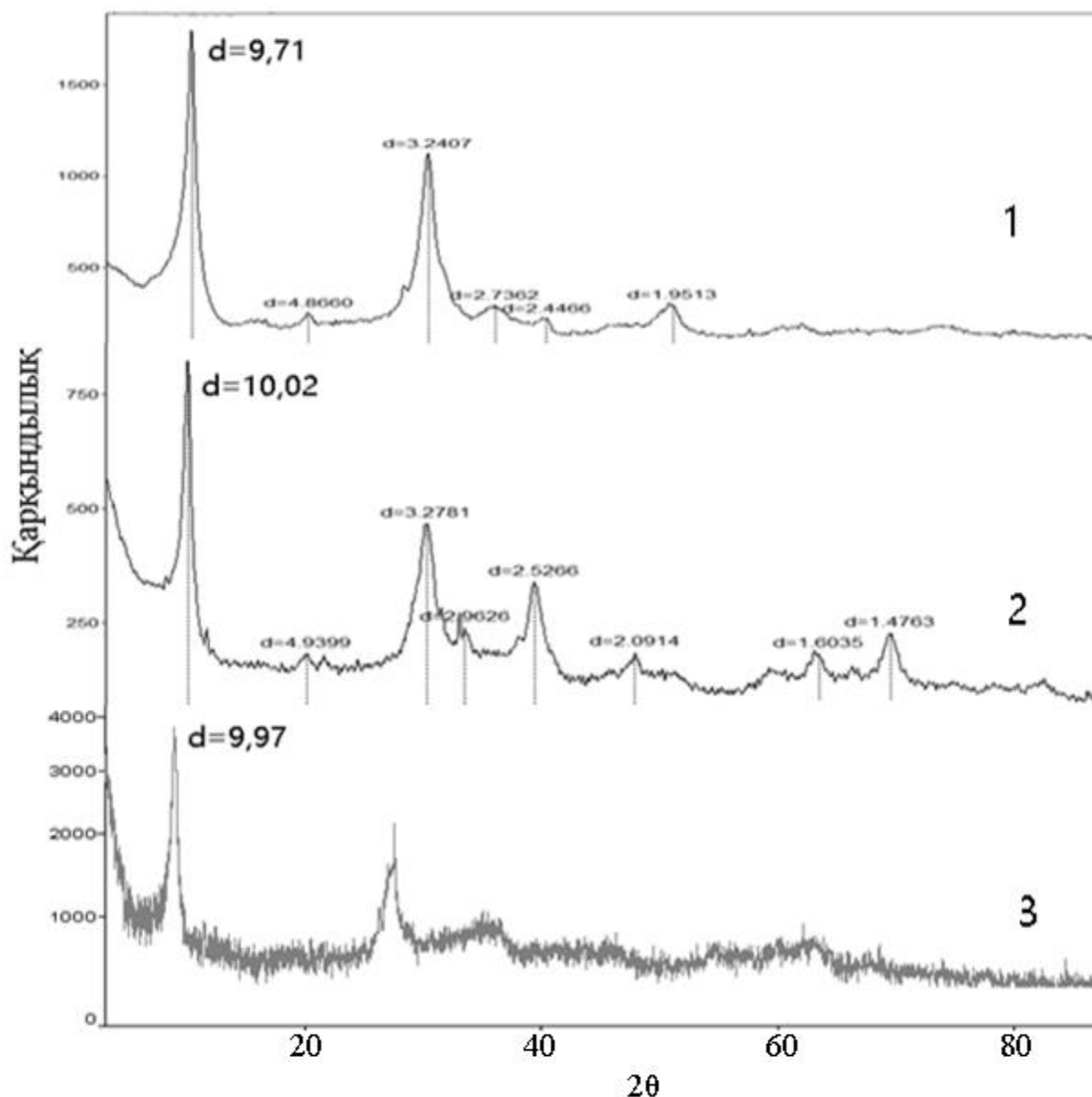
Опока–магнетит композитін полиакрил қышқылмен тұрақтандырғаннан кейінгі дифрактограмма шыңдарында қарқындылығы төмендегені болмаса, ерекше өзгерістер байқалмайды (қисық 3).

*Вермикулит, вермикулит–магнетит және вермикулит–магнетит–ПАҚ композиттерінің рентгендік дифрактограммалары.* Вермикулит және вермикулит–магнетит композитінің рентген дифрактограммалары 61-бет 31-суретте көрсетілген. Вермикулиттің рентгендік дифрактограммасында 2 $\theta$  бұрышының мәндері 9,10; 18,22; 27,5; 32,70; 36,70 және 46,5° құрайды. Рентген фазалық зерттеулерге сәйкес 2 $\theta$  бұрышының бұл мәндері каолинит жынысының бастапқы үлгісі монтмориллонит (9,10 °), гидрослюда (18,22 °), сонымен қатар сепиолит (46,5 °), гиббситтен, палыгорскит және кварцпен тұратынын көрсетеді [137, с.4, 162].

Магнетит–вермикулит дифрактограммасында вермикулиттің 2 $\theta$  бұрышының 32,70; 36,70 және 46,50 ° мәндері жойылып, орнына магнетитке тән 2 $\theta$  бұрышының 35,50; 43,22; 57,42 және 62,90 ° мәндері пайда болған, сонымен қатар қарқындылығы 2 есе көлемінде төмендеген. Кеңістік аралық қашықтық бойынша вермикулит–магнетит композитінде опока композитіндегі заңдылықтар қайталанған, парақша аралық қабаттарға магнетиттің ұсақ бөлшектері орналасуынан қабаттар аралықтары кеңейген болуы мүмкін (9,71 Å-нен 10,02 Å-ге дейін).

ПАҚ-пен тұрақтандырылған вермикулит композиті дифрактограммасында (қисық 3) 2 $\theta$  бұрышының мәндері 8,87 және 27,43° -дегі шыңның пәрменділігі композитке қарағанда сәл артқан. Магнетитке тән 2 $\theta$  бұрышының мәндері сақталып, пәрменділігі төмендеген және 54,44° бұрышы пайда болған. Жалпы алғанда бұл дифрактограммада құрылымдардың артқаны байқалады.

Магнетиттің және оның саз–композиттерін рентгендифрактометрлік әдіспен зерттегенде магнетитке тән жолақтардың барлық саздардың композиттерінде пайда болуы көрсетілді.



1-вермикулит; 2-ВМК; 3-ВМК/ПАҚ

Сурет 31 – Вермикулит және вермикулит негізінде алынған магниттік композиттердің дифрактограммалары

Кесте 2- Бентонит, опока және вермикулиттің магниттік композиттерін рентгендифрактограммалық талдау

Жүйе	$2\theta$ бұрыш мәндері, °	d, Å
Магнетит	30,09; 35,47; 43,37; 53,80; 57,60; 62,60; 74,22	-
Бентонит	6,06; 12,22; 17,78; 19,78; 26,57; 35,18; 61,98	14,57
ВМК	7,14; 14,66; 18,34; 19,74; 30,09; 35,47; 56,99; 74,22	12,37
ВМК/ПАҚ	7,12; 19,78; 30,26; 35,47; 36,97; 43,22; 53,62; 57,10; 62,60; 74,16	12,03
Опока	10,02; 11,33; 21,80; 26,82; 30,14; 32,21; 35,98; 50,34; 60,13	8,82

2-кестенің жалғасы

Жүйе	2 $\theta$ бұрыш мәндері, °	d, Å
ОМК	9,78; 12,18; 21,66; 26,58; 30,14; 35,62; 43,37; 57,22; 62,74	9,03
ОМК/ПАҚ	9,02; 20,63; 21,44; 26,62; 30,20; 32,03; 35,73; 38,01; 43,52; 57,46; 62,89	8,96
Вермикулит	9,10; 18,22; 27,5; 32,70; 36,70; 46,50	9,71
ВМК	8,82; 17,94; 27,18; 30,14; 35,50; 43,22; 57,42; 62,90	10,02
ВМК/ПАҚ	8,87; 27,43; 36,06; 54,44; 63,01	9,97

Қорытындылай келгенде, ТЭМ, СЭМ және рентген флуоресценттік талдау әдістері көрсеткендей саздардағы магниттік композиттерін түзуге қабілеті бойынша бентонит сазы оңтайлы болып отыр. Оны бастапқы минерал бентонит құрамындағы силикат топтардың көптігімен және Fe мөлшерінің тапшылығымен (49 б., кесте 1) түсіндіруге болады.

РФА нәтижесінде 2 $\theta$  бұрышымен қатар үш минералдың базальдік рефлекстері берілген. Олардың бентонитте төмендеп, басқа екі минералда көбеюін былай түсіндіруге болады. Қолданылған бентонит натрийлік формада болған, яғни Na<sup>+</sup>-иондары парақша аралық кеңістікте орналасқан. Егер Na<sup>+</sup> – иондары радиусы кішірек жоғары валентті металдар иондарымен ауысса, олар көрші парақшаларды жақындастырып, парақша аралық кеңістікті тарылтып жібереді. Олай болса, магнетиттің аса ұсақ бөлшектері бентониттің парақша аралық кеңістігінде орналасып, ал ірілері оның бөлшектерімен гетерокоагуляция механизмі бойынша әрекеттеуі мүмкін.

Сонымен, бентонит, опока және вермикулит магниттік композиттері синтезделіп, саздар құрылымына магнетит бөлшектерінің енуі композиттердің дифрактограммаларында оған тән шыңдардың пайда болуымен дәлелденді. Саздарда силикаттарға тән шыңдар 2 $\theta$  бұрышының 19,8; 26,57 және 35,18 ° мәндерінде байқалса, магниттік композиттерде 2 $\theta$  бұрышының 30,09; 35,47 және 74,22° мәндерінде жаңа шыңдар пайда болады. Ал базальдік рефлекстердің бентонитте азайып, опока мен вермикулитте үлкеюі бентонитте Na<sup>+</sup> –иондарының өлшемі кіші Fe иондарымен ауысуымен, магнетиттің саздардың парақша аралық кеңістігіне кіруімен қатар, гетерокоагуляция механизмі бойынша байланысу мүмкіндігімен түсіндіріледі.

### 3.1.5 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің электркинетикалық қасиеттері

*Бөлшектер бетінің электркинетикалық потенциалын анықтау*  
Коллоидтық бөлшектердің маңызды қасиеттерінің бірі – олардың электрокинетикалық потенциалы. Магнетит және саз–магнетит композиттерінің бір–бірімен үйлесуі туралы мәлімет алу үшін олардың бөлшектерінің  $\zeta$ –потенциалы Zetasizer Nano спектрометрі арқылы анықталды. 3, 4 және 5–кестелерде динамикалық жарық шашырату әдісімен анықталған саз–магнетит композиттерінің  $\zeta$ –потенциал мәндері көрсетілген. Теріс зарядты саз кеңістігіне оң зарядталған магнетит бөлшектерінің енуі оның зарядының өзгеруіне апаруы

мүмкін. Сазбен салыстырғанда композиттің электрокинетикалық потенциалы оң мәнге қарай айтарлықтай жоғарылайды, себебі құрамына енген магнетиттің  $FeO^+$  топтарының электрокинетикалық потенциалы оң мәнге ие (+19,1 мВ). Оңтайлы композит анықтау мақсатында саз құрамындағы магнетит мөлшерін өзгерте отырып, бентонит пен опокада 5 %, 15 %, 20 %, 32 % және 45 %-дік, вермикулитте 32 %, 40 % және 45 % композиттер синтезделіп алынды. Композиттер құрамындағы магнетит мөлшері көбейген сайын үш композитте де  $\zeta$ -потенциал мәні жоғарылап отырады, оны 65-беттегі 32-суреттен айқын көруге болады. Бентонит және опока негізіндегі композиттерде магнетит мөлшерінің артуына қарамастан теріс зарядтылық сақталып қалады. Ал магнетиттің 45 % мөлшерінде ВМК оң зарядты композитке айналады, бұл жайт вермикулит құрамындағы темір мөлшерінің (49 б., кесте 1) көптігімен және магнетитпен толық қанығуымен түсіндіріледі. Бастапқы саздардың  $\zeta$ -потенциалы бентонитте -35,4 мВ, опокада -32,6 мВ және вермикулитте -13,2 мВ-ты құраса, сәйкесінше олардың композиттері бентонит–магнетитте (ВМК4) -25,8 мВ, опока–магнетитте (ОМК4) -18,5 мВ және вермикулит–магнетитте (ВМК3) 5,7 мВ-ті құрайды.

Кесте 3 – Магнетит үлесінің бентонит–магнетит композиттерінің  $\zeta$ -потенциалына әсері

Үлгі	Магнетиттің массалық үлесі, %	Өлшемдер саны	$\zeta$ -потенциал, мВ	Орташа мәні, мВ
Бентонит	-	1	-35,1	-35,4±0,3
		2	-35,4	
		3	-35,6	
ВМК 1	5	1	-30,9	-31,0±0,2
		2	-30,8	
		3	-31,3	
ВМК 2	15	1	-29,8	-29,9±0,1
		2	-29,9	
		3	-29,9	
ВМК 3	20	1	-29,3	-29,1±0,2
		2	-28,9	
		3	-29,1	
ВМК 4	32	1	-25,7	-25,8±0,1
		2	-25,8	
		3	-25,9	
ВМК 5	45	1	-21,5	-21,2±0,3
		2	-20,9	
		3	-21,2	
ВМК/ПАҚ	32	1	-39,4	-39,2±0,2
		2	-39,2	
		3	-39,0	
Магнетит	100	1	19,1	19,1±0,1
		2	19,0	
		3	19,2	

Кесте 4 – Магнетит үлесінің опока–магнетит композиттерінің  $\zeta$ -потенциалына әсері

Үлгі	Магнетиттің массалық үлесі, %	Өлшемдер саны	$\zeta$ -потенциал, мВ	Орташа мәні, мВ
Опока	–	1	-32,5	-32,6±0,1
		2	-32,7	
		3	-32,6	
ОМК 1	5	1	-29,2	-29,2±0,1
		2	-29,3	
		3	-29,1	
ОМК 2	15	1	-24,3	-24,1±0,2
		2	-24,1	
		3	-23,9	
ОМК 3	20	1	-20,5	-20,5±0,2
		2	-20,7	
		3	-20,3	
ОМК 4	32	1	-18,7	-18,5±0,2
		2	-18,5	
		3	-18,3	
ОМК 5	45	1	-10,2	-10,2±0,3
		2	-10,5	
		3	-9,9	
ОМК/ПАҚ	32	1	-19,9	-19,9±0,1
		2	-19,8	
		3	-20,0	
Магнетит	100	1	19,1	19,1±0,1
		2	19,0	
		3	19,2	

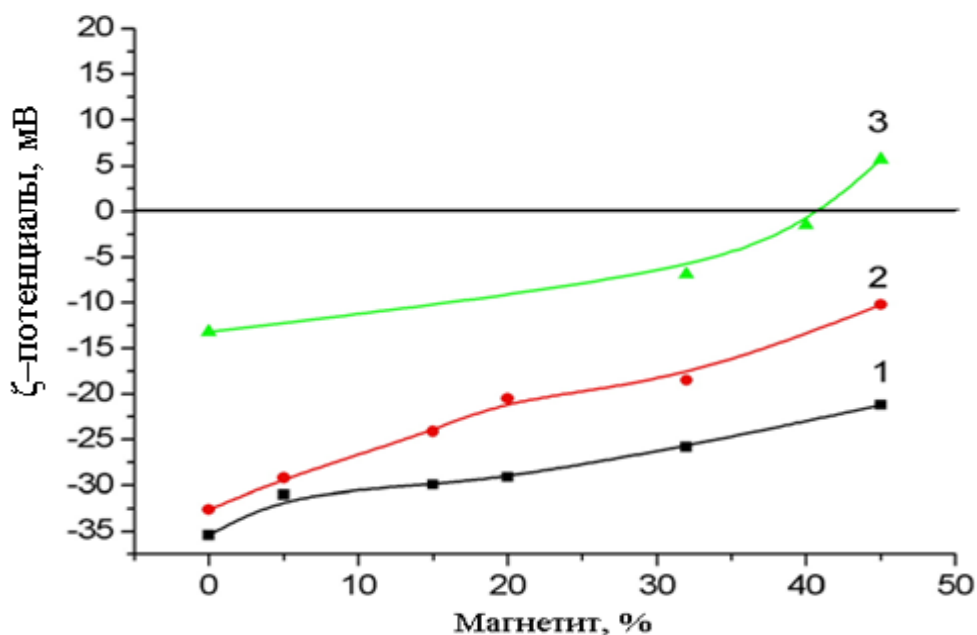
Кесте 5 – Магнетит үлесінің вермикулит–магнетит композиттерінің  $\zeta$ -потенциалына әсері

Үлгі	Магнетиттің массалық үлесі, %	Өлшемдер саны	$\zeta$ -потенциал, мВ	Орташа мәні, мВ
Вермикулит	–	1	-13,2	-13,2±0,3
		2	-13,5	
		3	-12,9	
ВМК1	32	1	-7,2	-6,9±0,3
		2	-6,9	
		3	-6,6	
ВМК2	40	1	-1,4	-1,5±0,1
		2	-1,6	
		3	-1,5	
ВМК3	45	1	5,9	5,7±0,2
		2	5,7	
		3	5,5	



5-кестенің жалғасы

Үлгі	Магнетиттің массалық үлесі, %	Өлшемдер саны	ζ-потенциал, мВ	Орташа мәні, мВ
ВМК/ПАҚ	40	1	-5,7	-5,7±0,2
		2	-5,9	
		3	-5,5	
Магнетит	100	1	19,1	19,1±0,1
		2	19,0	
		3	19,2	



1- БМК; 2- ОМК; 3- ВМК

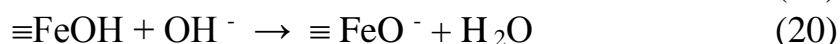
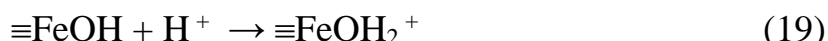
Сурет 32 – Саз–магнетит композиттерінің электркинетикалық потенциалдарының магнетиттің массалық үлесі бойынша өзгеруі

Саз–магнетит композиттерін ПАҚ-пен тұрақтандыру композиттердің ζ-потенциалын төмендетеді, яғни теріс заряд көбейеді. Себебі ПАҚ-дағы  $\text{COO}^-$  функционал топтарының композит бетінде силикат топтарымен қатар шоғырлануы теріс зарядты топтардың санын арттырады.

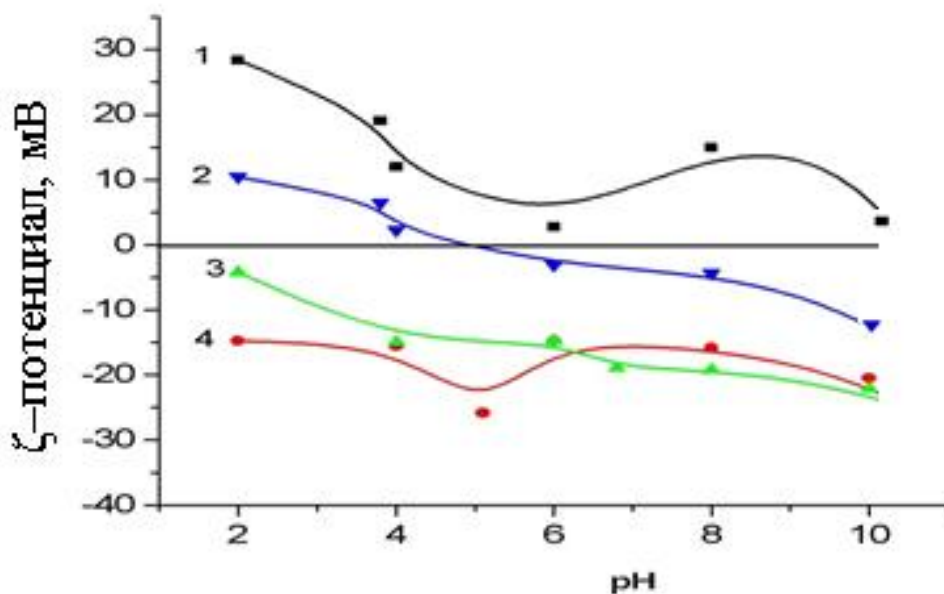
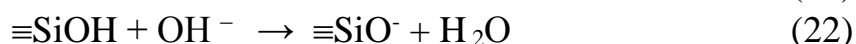
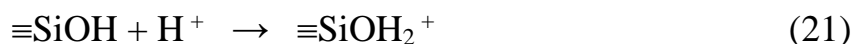
Саз–магнетит композиттерін алғанда саздар минералдарының беттік зарядының терістігінің бұндай төмендеуі олардың  $\equiv\text{SiO}^-$  топтарының теріс зарядының магнетит бөлшектерінің оң зарядымен электростатикалық әрекеттесу нәтижесінде бейтараптануымен түсіндіріледі.

*Бөлшектер бетінің электркинетикалық потенциалына pH-тің әсері.* Синтезделген саз–магнетит композиттерін сорбенттер және дәрілік заттардың тасымалдаушы ретінде қолдану болашағы олардың әртүрлі орталарда пайдалану мүмкіндігін көрсетеді. Осыған орай олардың беттік зарядтарына орта pH-тың әсерін зерттеу қажеттігі туындайды. Магнетит және саз–магнетит

композиттерінің орта рН-ын 2-ден 10-ге дейін көтеру олардың  $\zeta$ - потенциал мәндерінің едәуір өзгеретіндігін көрсетті (сурет 33). Орта рН-ының 2-ден 10-ға дейін артуы  $\zeta$ -потенциалды БМК-де -14,7 мВ-дан -21,1 мВ-ға, ОМК-де -4,2 мВ-дан -22,1 мВ-ға және вермикулит-магнетит композитінде оң мәннен теріс мәнге ауыстырады, яғни +10 мВ-тан -9,7 мВ-қа өзгереді. Ал магнетитке келетін болсақ, бұл жағдайда оның  $\zeta$ -потенциалы +28,4 мВ-дан +9,8 мВ-ға дейін төмендейді. Саз-магнетит композиттерінің зарядтарының терістігін саз құрамындағы  $\equiv\text{SiOH}$  топтарының диссоциациясымен негіздеуге болады. Ал магнетит бетінің оң зарядтылығын темір оксиді бетінде  $\text{FeO}^+$  иондарының шоғырлануымен түсіндіруге болады [145, б.81, 146, б.14]. Ортаның рН-ы өзгергенде онда мынадай өзгерістер болуы ықтимал:

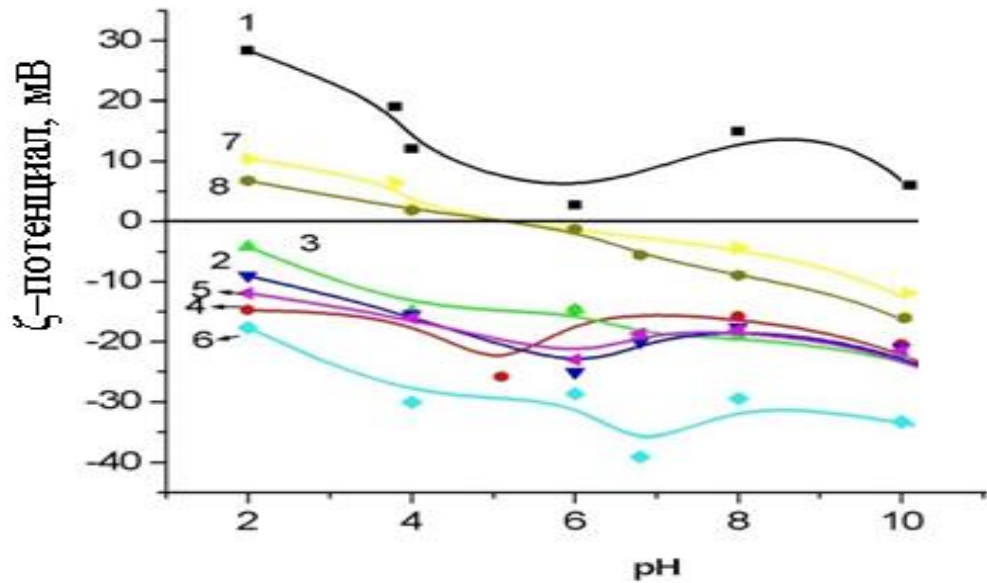


Ал композит бетінде теріс заряд беретін силикат топтары да ортаның рН-на өте сезімтал:



1-магнетит; 2-вермикулит-магнетит; 3-опока-магнетит; 4-бентонит-магнетит

Сурет 33 – Саз-магнетит композиттерінің электркинетикалық потенциалдарының орта рН-на тәуелдігі



1-магнетит; 2- магнетит– ПАК; 3-ОМК; 4-ОМК/ПАК; 5-БМК; 6- БМК/ПАК; 7- ВМК; 8- ВМК/ПАК

Сурет 34 – Саз–магнетит, саз–магнетит–ПАК композиттерінің электрокинетикалық потенциалдарының орта рН–на тәуелдігі

Магнетит және оның саз–композиттерін полиакрил қышқылымен өңдеу олардың композиттерінің  $\zeta$ -потенциалының теріс мәнінің көбеюіне әкеледі. Бұндағы негізгі себеп  $\text{COO}^-$  функционал топтарының композит бетінде шоғырлануынан болуы мүмкін (сурет 34). Бұл, өз кезегінде, теріс зарядталған бөлшектердің өзара электростатикалық тебісуіне апарды. Соның салдарынан жүйе тұрақтанады. Композит бетінде орта рН-ның өзгеруі ондағы зарядтардың өзгеруіне апарды [147, б.14]:

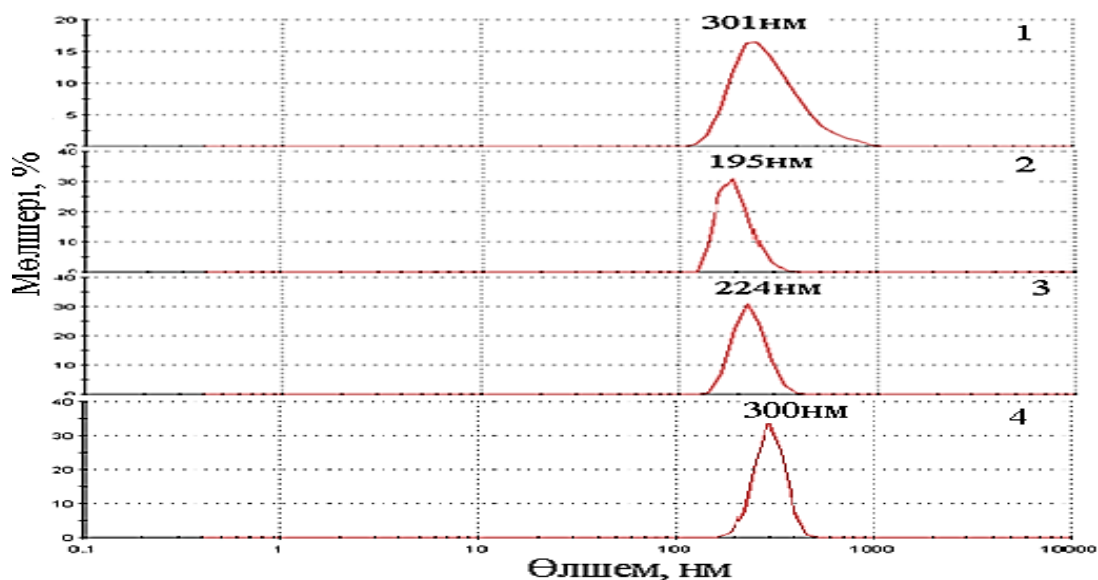
Саздар бойынша салыстырғанда бентонит–магнетит композиттерінде  $\zeta$ -потенциал мәнінің айтарлықтай жоғары болуы, оның белсенділігінің жоғары екендігін көрсетеді. Екінші белсенділік опока–магнетит композиттеріне тән, олардың  $\zeta$ -потенциалы бентонит композиттерімен салыстырғанда сәл төмендеу. Ал вермикулит–магнетит композиттерінің  $\zeta$ -потенциалы өте төмен, оң зарядқа жуық, бұл олардың құрамындағы магнетит мөлшерінің көптігімен және кремний оттекті қосылыстардың үлесінің аздығымен түсіндіріледі (49 б., кесте 1).

Жалпы алғанда, саз–магнетит және саз–магнетит–ПАК жүйелерінің  $\zeta$ -потенциалдың орта рН-на тәуелділік қисықтары қышқылдық ортада оң зарядының, ал сілтілі ортада теріс зарядының көбейетіндігін көрсетеді. Бұл өзгерістер ортадағы  $\text{H}^+$  және  $\text{OH}^-$ -иондарының  $\text{FeOH}$ ,  $\equiv\text{SiOH}$  және  $\text{COOH}$  топтарының иондануына әсерімен негізделеді.

### 3.1.6 Саз–магнетит композиттерінің түзілуінде бөлшектер өлшемдерінің өзгеруі

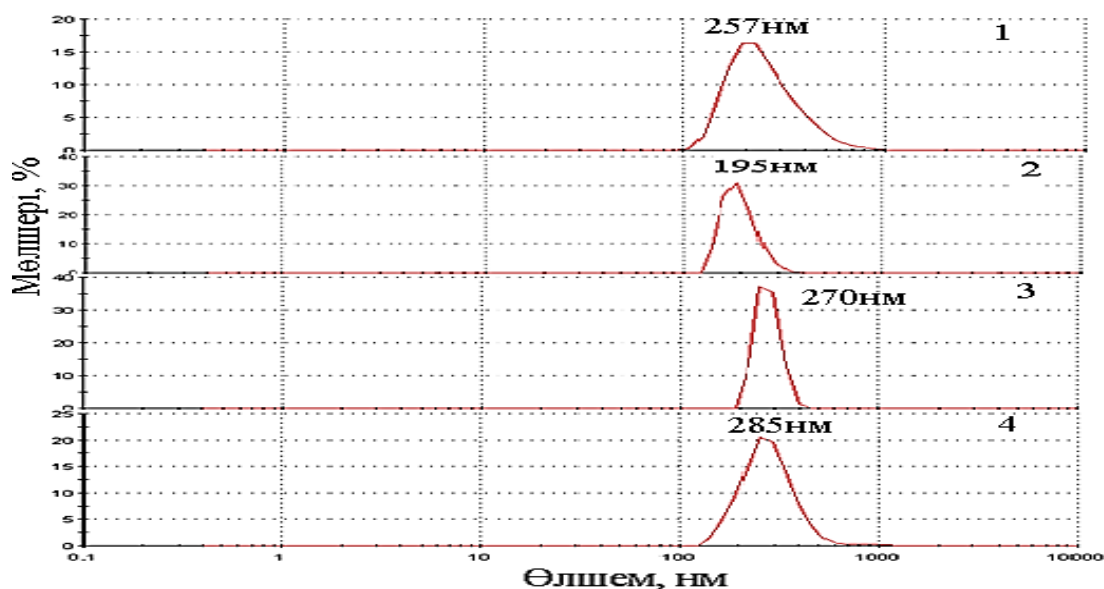
Бентонит, опока және вермикулит саздарының құрылымына магнетит нанобөлшектерінің орналасуы олардың өлшемдеріне әсер етеді. Осыған байланысты саз бөлшектері және оның магнетит композиттерінің өлшемдерін анықтау үшін Zetasizer Nano спектрометрі көмегімен зерттеулер жүргізілді (суреттер 35-37). Өзгеру дәрежесін бағалау үшін саз, магнетит және саз–магнетит композит бөлшектерінің өлшемдер бойынша таралу қисықтары алынды.

Минералды бөлшектердің өлшемдер бойынша таралу қисықтарынан магнетиттің беттік ауданының төменділігін және оның бөлшектерінің түзілгеннен кейін бірігуге, яғни агрегацияға бейімділігін байқауға болады. Ал бастапқы саздар өлшемдері бентонитте 301 нм, опокада 257 нм және вермикулитте 345 нм құрайтынын көруге болады, яғни өлшемдері бойынша қолданылған 3 саз шамалас болып отыр. Ал магнетиттің ықтимал өлшемі сәл кішірек, ол 195 нм-ге тең. Бір таңғаларлық жайт, композиттердің өлшемдері саз бөлшектері мен магнетит бөлшектерінің қосындысына тең емес, керісінше, бастапқы саз өлшемінен төмен. Оны түсіндіру үшін саз минералдарының құрылымының ерекшелігін есепке алу қажет. Саздар әдетте силикаттық және алюмосиликаттық парақшалардан тұрады. Парақша аралық кеңістікте су молекулаларымен ауысуға қабілетті иондар орналасады. Бұл кеңістіктер басқа молекулалар немесе бөлшектер ену салдарынан кеңеюге, кейде тіпті бұзылуға – эксфолиацияға - қабілетті.



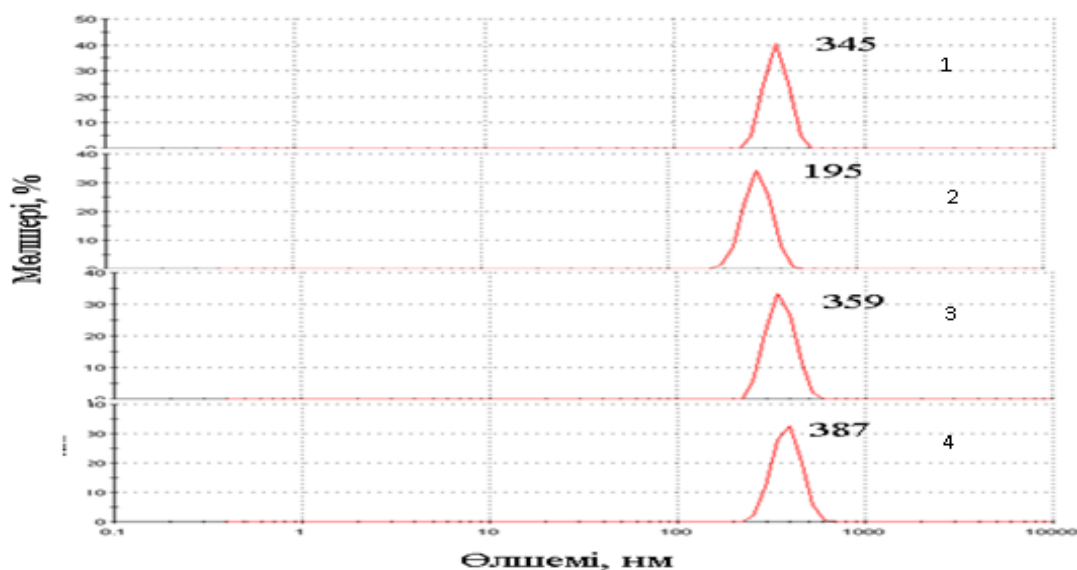
1-бентонит; 2- магнетит; 3-БМК; 4-БМК/ПАҚ

Сурет 35 – Бентонит, магнетит және олардың композиттерінің өлшем бойынша таралу қисықтары



1-опока; 2- магнетит; 3-ОМК; 4-ОМК/ПАҚ

Сурет 36 – Опока, магнетит және олардың композиттерінің өлшем бойынша таралу қисықтары



1- вермикулит; 2- магнетит; 3-ВМК; 4-ВМК/ПАҚ

Сурет 37 – Вермикулит, магнетит және олардың композиттерінің өлшем бойынша таралу қисықтары

Шамасы, магнетит синтезі барысында бұл кеңістікте оның тек өте ұсақ бөлшектері ғана орналасады. Ал бөлшектердің үлкеюі оны кеңейтіп, құрылымның ыдырауына апарды. Басқа магнетит бөлшектері осы ыдыраған парақтарда адсорбцияланады. Бұл үдеріс, әрине, саз бөлшектерінің өлшемдерінің кішіреюіне апарды. Сонымен қатар, кейбір саз бөлшектерінде парақша аралық кеңістіктегі  $\text{Na}^+$  - иондары  $\text{Fe}^{3+}$  -иондарына ауысып, парақша

аралық кеңістікті кішірейтуі мүмкін. ПАҚ-пен тұрақтандырғаннан кейін композит өлшемдері 20-70 нм көлемінде ұлғаяды, яғни бұл жайт полимерлік адсорбциялық қабаттың пайда болғанын көрсетеді. Осыған ұқсас нәтижелер [92, р.627] жұмыста темір оксиді нанобөлшектерін декстранның қатысында тұрақтандыру барысында байқалған.

Сонымен, саз-магнетит композиті түзілу нәтижесінде бентонит өлшемінің 301 нм-ден 224 нм-ге дейін кішірейіп, ал опока және вермикулит бөлшектерінің сәйкесінше 257 нм-ден 270 нм-ге және 345 нм-ден 359 нм-ге дейін өсуі композиттер түзілу барысында  $\text{Na}^+$  және  $\text{Fe}^{3+}$  иондарының алмасуы, саз минералдарының эксфолиациясы және ұсақ магнетит бөлшектері мен дисперстелген саз парақшаларының гетерокоагуляциясы үрдістерінің жүретіндігін көрсетеді. Темір оксид бөлшектерінің саздың парақша аралық кеңістіктерінде түзілуімен қатар дисперсияланған парақша беттерінде адсорбцияланып, орналасады деп болжауға болады. ПАҚ қатысында композит бөлшектері өлшемдерінің 20-70 нм-ге өсуі олардың беттерінде жұқа полимерлік қабат түзілетіндігін растайды.

### 3.1.7 Магниттік композиттердің меншікті беті мен кеуектілігі

Силикаттық минералдардың магниттік композиттер түзу нәтижесінде беттік ауданы өзгеруі мүмкін. Газдардың сорбциясы арқылы қатты заттардың меншікті беттік ауданы мен кеуек көлемі сияқты маңызды сипаттамаларын анықтауға болады. Магнетит және саз–магнетит композиттерінің меншікті беті мен кеуектер көлемі БЭТ әдісімен сорбтметр арқылы анықталынды (кесте 6).

Кесте 6 – Магнетиттің саз минералдарының меншікті беттік ауданына және кеуек көлеміне әсері

Сорбент \ Көрсеткіш	Магнетит	Бентонит	БМК	Опока	ОМК	Вермикулит	ВМК
Меншікті беті, $\text{м}^2/\text{г}$	0,8	146,0	166,0	70,4	81,7	100,0	105,0
Кеуектің меншікті көлемі, $\text{см}^3/\text{г}$	0,0	0,06	0,08	0,03	0,04	0,01	0,02

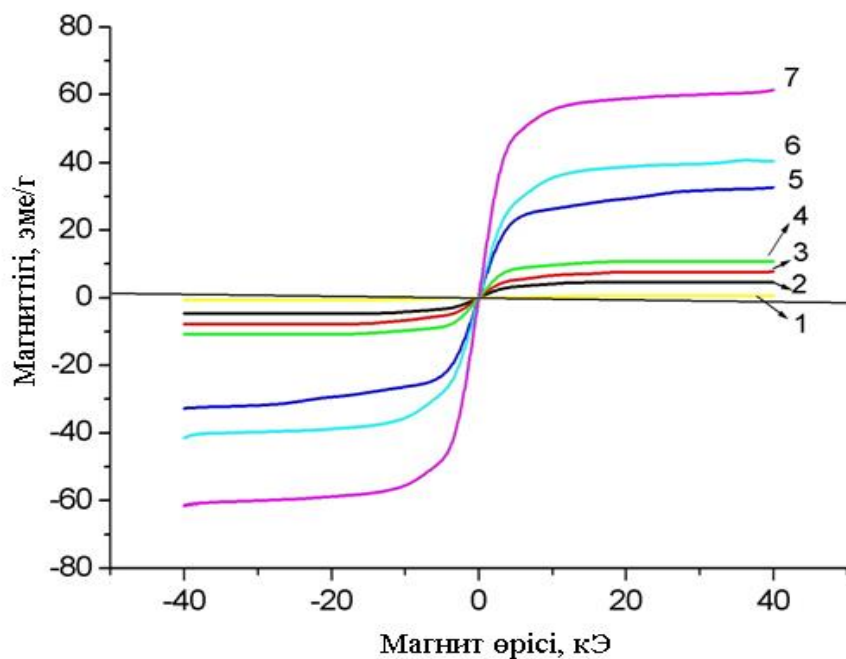
6-кестеде мәліметтеріндегі меншікті бет ауданы бойынша магнетитте 0,8  $\text{м}^2/\text{г}$ , бентонитте 146,0  $\text{м}^2/\text{г}$ , БМК-де 166,0  $\text{м}^2/\text{г}$  құрайды. Магнетиттің беттік ауданының төменділігі оның бетінің түзілгеннен кейін бірігуге, яғни агрегацияға бейімділігімен түсіндіріледі. Ал бентонит сазынан оның магниттік композитіне өткенде меншікті беттің үлкеюі саз бөлшектерінің құрылымының бұзылуымен байланысты. Ал дисперстену болған жағдайда беттік ауданның еселеніп көбеймеуі сол ыдыраған саздың жеке парақшаларының бетіне магнетит бөлшектерінің адсорбциялануынан ады болуы мүмкін.

Дәл осындай заңдылық опока-магнетит және вермикулит-магнетит жүйелерінде де сақталады. Саздармен салыстырғанда олардың композиттерінде кеуек көлемі де жоғары. Бұл таңғаларлық жайт магнетит бөлшектерінің саздардың парақша аралық кеңістігін кеңейтуінің айғағы, яғни магнетит бөлшектері саз парақшаларын итеріп, олардың арақашықтығының үлкеюіне не бұзылуына апарады.

### 3.1.8 Саз–магнетит композиттерінің магниттік қасиеттері

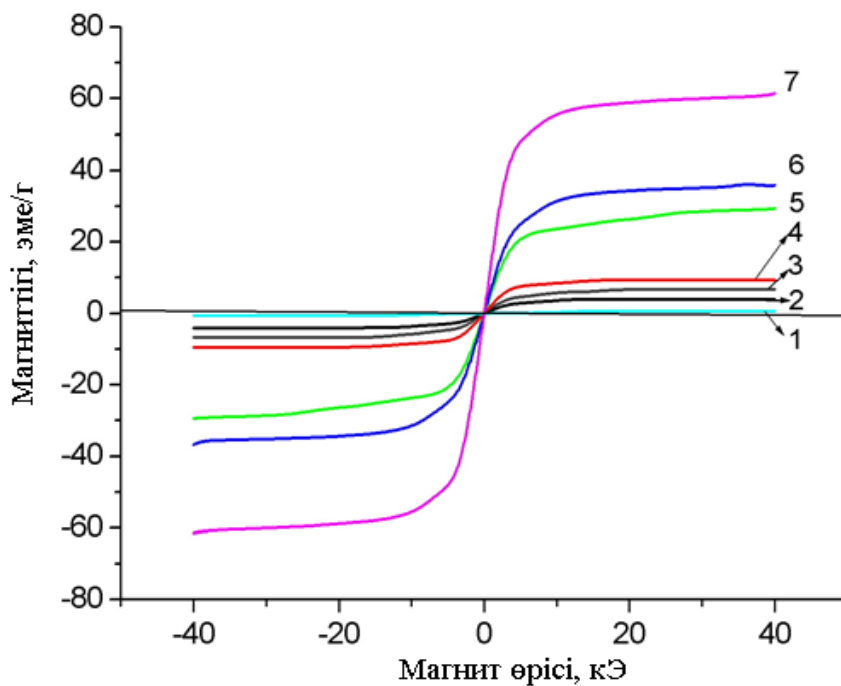
Магниттік композиттер синтездеудің негізгі мақсаты дәрілік заттардың ағзада жылжу траекториясын сыртқы магниттік өріс арқылы бақылау үшін тасушылар алу болғандықтан, олардың магниттік қасиеттерін бағалау жұмыста қойылған міндеттердің бірі. Магниттік қасиеттері бар қосылыстарға магниттік гетеризис түсінігі қолданылады. Композиттердің магниттік қасиеттерін (магниттену дәрежесін) өлшеу вибрациялық магнетометр көмегімен жүргізілді. Өлшеу диапазоны  $\pm 40$  кЭ болды. Магнетит және саз-магнетит композиттерінің магниттену қисықтары алынды (72 б., сурет 38, 39, 40).

Магнетиттің әртүрлі массалық үлесіндегі композиттері магниттенуінің сыртқы магнит өріс күшіне тәуелділігі төмендегі суреттерден көрініп тұрғандай, S тәрізді қисықтар болып отыр. БМК мен ОМК бойынша магнетиттің 5 %, 15 % және 20 %-дік үлестері және ВМК бойынша 32 % -тік үлестері магнит өрісін бергенде магниттену байқалады, ал өшіргенде магниттену сақталмайды және олар жай магнитке тартылмайды, яғни бұл жүйелер парамагнитті болып табылады. Яғни магнетиттің осы массалық үлестеріндегі композиттердің магнетитпен қанықпағандығынан олар магниттік сорбенттер бола алмайды. БМК мен ОМК-де магнетиттің 32 % үлесінен, ал ВМК-де магнетиттің үлесі 40 %-дан бастап сыртқы магнит өрісін арттырғанда магниттену дәрежесі артады. Сыртқы өрістің белгілі бір мәніне жеткеннен кейін магниттену үрдісі қанығу дәрежесіне жетеді, одан кейін сыртқы өрістің шамасын арттырғанмен магниттену өзгермейді. Магнит өрісі өшкенде магниттік қасиет сақталады. Сонымен қатар қарапайым магнитпен әсер еткенде магнитке жақсы тартылады. Бұл ферромагниттік заттарға тән қасиет. Яғни, оларды магниттік сорбенттер деп қарастыруға болады. Бұл саздардың әртүрлі қасиеттеріне байланысты магнетитпен толық қанығуынан болуы мүмкін (49 б., кесте 1). Магниттенудің максималды мәні Эльмор әдісімен алынған таза магнетитте (61,4 эме / г) байқалды. [149, 150] жұмыстарында да магнетиттің осыған жуық магниттену дәрежесі байқалған.



1 – 0 %; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 20 %; 5 – 32 %; 6 – 45 %; 7 – 100 %

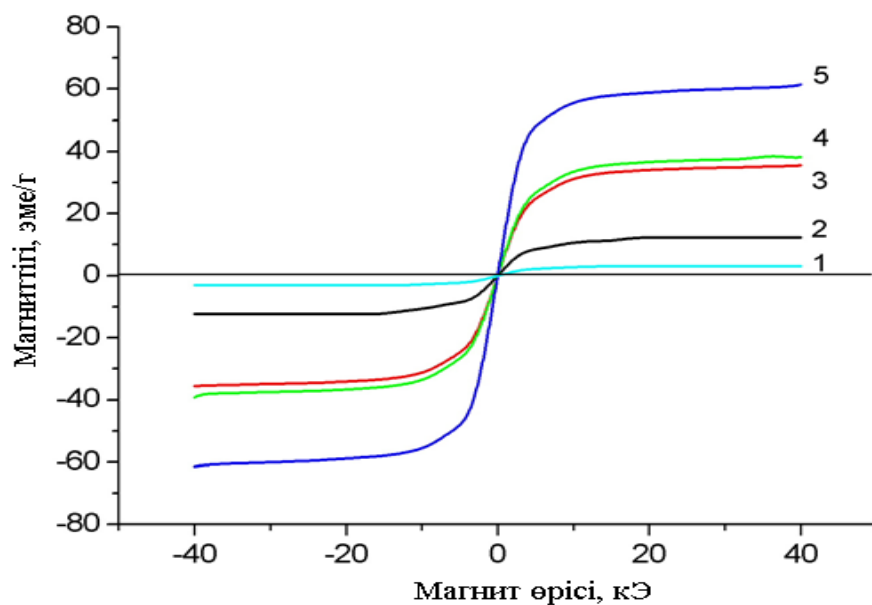
Сурет 38 – Бентонит негізіндегі композиттердің магниттену қасиетіне магнетит үлесінің әсері



1 – 0 % ; 2 – 5 %; 3 – 15 %; 4 – 20 %; 5 – 32 %; 6 – 45 %; 7 – 100 %

Сурет 39 – Опока негізіндегі композиттердің магниттену қасиетіне магнетит үлесінің әсері





1 – 0 %; 2 – 32 %; 3 – 40 %; 4 – 45 %; 5 – 100 %

Сурет 40 – Вермикулит негізіндегі композиттердің магниттену қасиетіне магнетит үлесінің әсері

Осы зерттеулер нәтижесінде магнетиттің композиттердегі оңтайлы мөлшері БМК мен ОМК-де 32 %, ал ВМК-де 40 % болатындығы анықталынды. Магнетиттің бұдан жоғары мөлшері олардың  $\zeta$ -потенциалын оң мәндерге қарай ығыстырады және адсорбциялық қабілетін (МК-нің адсорбциясы) айтарлықтай төмендетеді (75 б., суреттер 41-43). Саз-магнетит композиттерінің адсорбциялық қабілеттерін бағалау үшін де осы магниттену қасиеттері бойынша оңтайлы композиттер қолданылды. Композиттердің физика-химиялық талдаулары осы оңтайлы композиттермен жүргізілген.

Сонымен, жұмыста Эльмор әдісімен бентонит, опока және вермикулит сияқты Қазақстанның саз минералдарының магниттік композиттері алынды. Магнетит бөлшектерінің саз құрылымына кіретіндігі рентген фазалық талдау, сканерлеуші және трансмиссиялық электрондық микроскопия, рентген флуоресценттік талдау, ИК-спектроскопия, динамикалық сәуле шашырату, электрофорез (Zetasizer) және БЭТ әдістерімен зерттелді.

Алынған нәтижелер бойынша магнетиттің саз құрылымына кіруі дифрактограммаларда  $2\theta$  бұрышының 30,09; 35,47 және 74,22 ° мәндерінде  $Fe_3O_4$ -ке тән шыңдардың табылуымен, ТЭМ суреттерінде магнетиттің дифракциялық сақиналарының сақталуынан және ИК-спектрлер  $FeO$ -байланысына сәйкес  $1402\text{ см}^{-1}$  аймағында жұтылу шыңдарының табылуымен расталады. Сонымен қатар композит түзілгенде саз құрамындағы  $Fe^{3+}$  үлесінің өсуі де саз-магнетит композиттерінің түзілгенін растайды.

Синтезделген магнетит бөлшектерінің саз минералдарымен байланысуы олардың оң зарядты беті мен саздардың  $\equiv SiO^-$  ионарының арасындағы электростатикалық тартылыс күштерімен негізделген. Ал композиттің саздардың силикаттық құрылымына енуі туралы және минералдар құрылымына

әсері туралы құнды мәліметтерді Zetasizer Nano спектрометр көмегімен алынған, жеке магнетит, саздар және олардың композиттерінің  $\zeta$ -потенциалдары, өлшем бойынша таралу қисықтары мен БЭТ әдісімен алынған меншікті аудан өзгерістерін береді. Композит түзілгенде саз бөлшектерінің өлшемдері өспей, керісінше кішірейгені олардың парақша құрылысының бұзылу мүмкіндігін көрсетті. Ал жеке силикаттардан композиттерге көшкенде меншікті аудан мен кеуектіліктің ұлғаюы осы болжамды растап отыр. Яғни өте ұсақ магнетит бөлшектері ғана парақша аралық кеңістікте орналаса алады. Ол ірі кеңістікті кеңейтіп және бұзып, осы парақшалардың аралықтарында орналасады. Бұл тұжырым композиттердің СЭМ және ТЭМ суреттерімен де расталады.

Синтезделген магниттік композиттердің практикада қолдану үшін аса маңызды сипаттамасы – магниттік қасиеттері: композиттер құрамындағы магнетит үлесі 32 %, 40 %-ға жеткенде олардың магниттену дәрежесі 40-60 эме / г -ға жететіндігі көрсетілді.

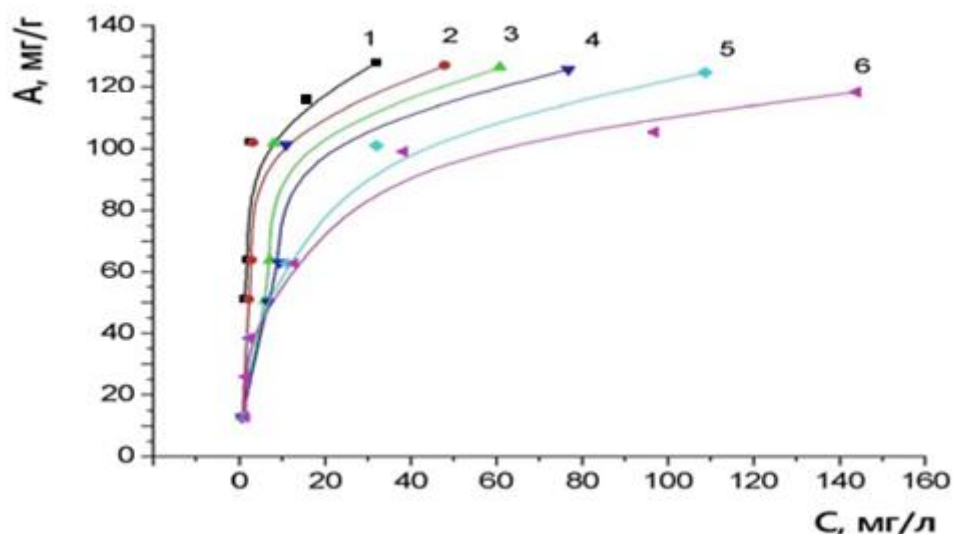
### **3.2 Саз, магнетит және саз–магнетит композиттерінің адсорбциялық қасиеттері**

Саз–магнетит композиттерін қолдану болашағы ең алдымен оларды ағзада жылжу траекториясы сыртқы магниттік өріспен реттелетін дәрілік заттардың тасушысы ретінде пайдалануымен байланысты. Сонымен қатар, магниттік композиттер өндірістік және ауыз суларын, тағамдық жүйелерді әртүрлі ластағыштардан тазартуға арналған адсорбенттер ретінде қолдануға ыңғайлы. Олардың адсорбциялық қасиетін бағалау үшін бояу метилен көгі, дәрілік заттар казкаин мен тетрациклин және ауыр металл  $\text{Cu}^{2+}$  иондарының адсорбциясының ерекшеліктері зерттелді.

#### **3.2.1 Метилен көгінің саз, магнетит және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы**

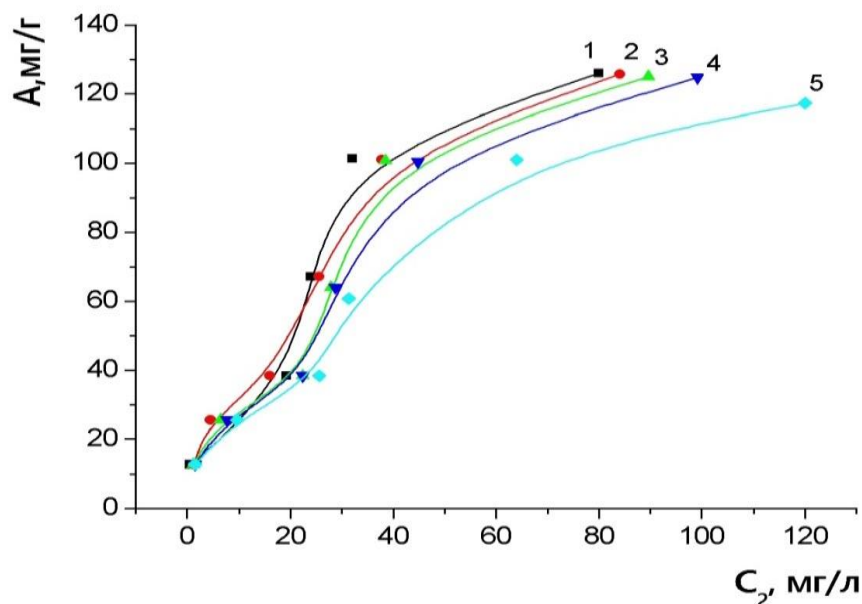
*Магнетиттің массалық үлесінің саз–магнетит композиттерінің адсорбциялық қасиеттеріне әсері.* Саздардағы магнетиттің массалық үлесінің адсорбцияға әсерін қарастыру мақсатында метилен көгінің синтезделген композиттердегі адсорбциясы бағаланды. Метилен көгінің ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/ л) адсорбциясының магнетиттің БМК мен ОМК-де: 5; 15; 20; 32; 40; 45 %, БМК-де 32; 40; 45 % массалық үлестеріндегі изотерма қисықтары 75–бетте 41-43–суреттерде берілген. Магнетиттің массалық үлесінің артуымен адсорбция мөлшері азаяды, бұл изотерма қисықтарының қарқындылығын төмендетеді. Адсорбция изотермалары бойынша бентонит негізінде алынған магниттік композиттерінде қисықтардың формалары бірдей және дөңес болып келеді. Изотерманың бұл түрі негізінен сыртқы беті кіші, микрокеуекті сорбенттерге тән. Жалпы алғанда бұл изотермалар мономолекулалық адсорбцияға жатады. Опока негізіндегі магниттік композиттерінде адсорбция изотермасы S–тәрізді қисықтарын береді. Бұндай изотермалар кеуекті емес адсорбенттерге тән және бұл полимолекулалық адсорбцияға жатады [147, с.123]. Саз құрамындағы силикат топтары бояу құрамындағы амин топтарымен электростатикалық

әрекеттесуі мүмкін. Сонымен қатар адсорбаттың адсорбентпен байланысуы мономолекулалық қабат пайда болғаннан кейін тоқтамайды, екінші, үшінші және кейінгі қабаттар пайда болғанға дейін жалғасады.



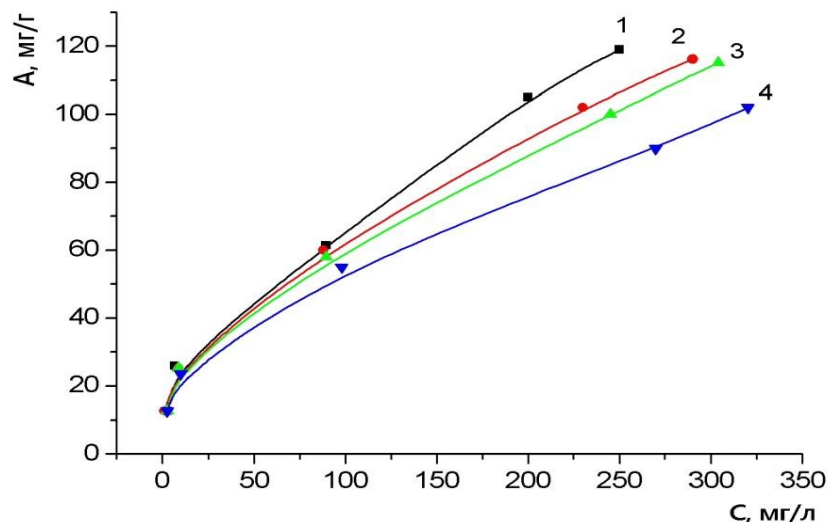
1- 0 %; 2- 5 %; 3- 15 %; 4- 20 %; 5- 32 %; 6- 45 %

Сурет 41– Магнетиттің массалық үлесі метилен көгінің бентонит – магнетит композиттеріндегі адсорбциясына әсері.  $T=298\text{ K}$



1- 0 %; 2- 5 %; 3- 15 %; 4- 20 %; 5- 32 %; 6- 45 %

Сурет 42 – Магнетиттің массалық үлесі метилен көгінің опока–магнетит композиттеріндегі адсорбциясына әсері



1- 0 %; 2- 32 %; 3- 40 %; 4- 45 %

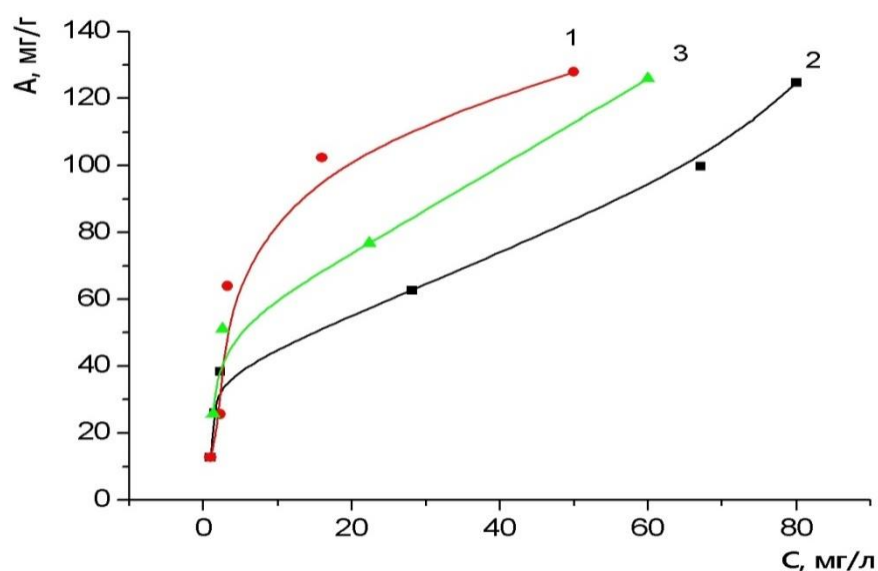
Сурет 43 – Магнетиттің массалық үлесі метилен көгінің вермикулит–магнетит композиттеріндегі адсорбциясына әсері. T=298 K

Ал вермикулит негізінде алынған магниттік композиттерде сорбция изотермасының баяу жоғарылауы адсорбцияда белгілі бір қиындықтардың болуын көрсетеді [148, p.273]. Ол қиындық вермикулиттің магнетитке дейін  $Fe^{3+}$  топтарымен қанығып, теріс зарядты силикат иондарының басым бөлігімен байланысқандығында, яғни МК адсорбциясы үшін адсорбциялық орын тапшы болып отыр. Осы себептен адсорбция мәні де алдыңғы екі композитпен салыстырғанда төмендеу, ал  $C_2$  мәні басымдау болып отыр.

Жалпы алғанда магнетиттің массалық үлесінің артуымен, үш композитте де сорбция мөлшері біртіндеп азаяды, магнетит үлесі 32 %-дан 45 %-ға дейін өткенде бентонит-магнетит композитінде адсорбциялық мөлшері 7,5 %-ға, опока-магнетит композитінде 8 %-ға азаяды. БМК мен ОМК-де магнетиттің 5 %, 15 % және 20 % мөлшерінде адсорбция жақсы жүргенімен, жоғарыда айтқанымыздай, олардың магниттік қасиеттері төмен. Сондықтан БМК мен ОМК бойынша саз құрамындағы магнетиттің оңтайлы мөлшеріне 32 %-ды жатқызуға болады. Ал ВМК-де магнетиттің 32 % үлесінде сорбция жақсы жүргенімен магниттену қабілеті төмен, тек 40 % және 45 % үлестерінде магниттену жоғарылайды, бірақ 45 % үлесте адсорбция мөлшері 12 %-ға азаяды, яғни ВМК-де оңтайлы магнетит мөлшері 40 % деп қарастыруға болады. Бұл саз құрылымына магнетиттің оң зарядты  $FeO^+$  топтарының енуі композиттің  $\zeta$ -потенциалын азайтып, бояу молекулалары мен композит арасындағы электростатикалық тартылысты азайтуымен түсіндіріледі. Яғни магнетит бөлшектері композитке магниттік қасиет бергенімен, катиондық бояулардың адсорбциясын қамтамасыз ететін  $\equiv SiO^-$  топтары. Келесі адсорбциялық зерттеулер осы анықталған оңтайлы саз–магнетит композиттерімен (БМК4 мен ОМК4: 32%, ВМК2: 40 %) жасалынады, олар төменде қарастырылған.

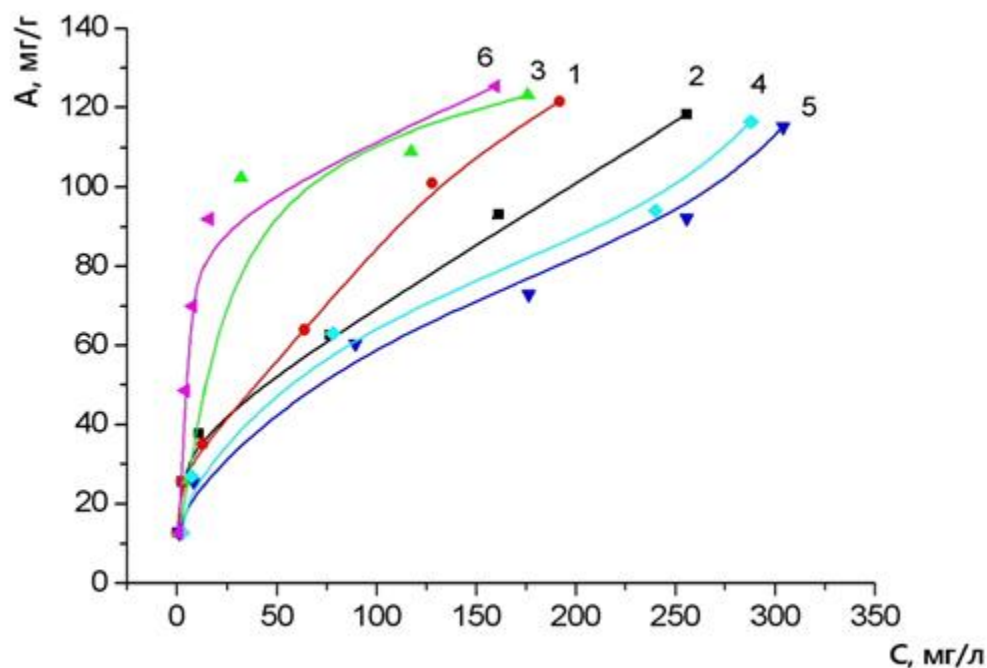
Метилен көгінің саз, магнетит және олардың композиттеріндегі адсорбциясы. Бояу метилен көгінің магнетит және саз–магнетит композиттерінде адсорбция мөлшерін анықтау мақсатында ( $1 \cdot 10^{-3}$  -  $1 \cdot 10^{-2}$  моль / л) бояудың әртүрлі концентрациясында адсорбция тәжірибелері жүргізілді. Саз құрамына байланысты изотерма қисықтары әртүрлі болып ерекшеленеді (суреттер 44, 45, 46). Адсорбция изотерма қисықтарынан көрініп тұрғандай, метилен көгінің магнетит және магнетит–ПАҚ композитіндегі адсорбция S–тәрізді изотерма қисықтарын береді. Бұндай изотермалар кеуекті емес адсорбенттерге тән. Жоғарыда біз оны полимолекулалық адсорбцияға жатқызғанбыз. Сорбциядан кейінгі композит беттерінің СЭМ түсірілімдері қосымшада көрсетілген (137 б., қосымша В, 1).

7-кестеде (79-бет) МК адсорбциясының максималды мәндері мен судан бөліну дәрежелері берілген. Метилен көгінің жоғары концентрациясындағы адсорбция мөлшерлері магнетитте 70,4 мг/г (55 %), магнетит–полиакрил қышқылы композитінде 110,3 мг/г (86,2 %) құрайды. Ал жеке бентонит бетіндегі адсорбция мәні 127,9 мг / г (100 %), бентонит–магнетит композитінде 124,6 мг / г (97,3 %) және бентонит–магнетит–полиакрил қышқылы композитінде 125,8 мг / г (98 %). Ал опокаға келетін болсақ, опокада адсорбция мәні 121,5 мг / г (94 %), опока–магнетит композитінде 118,3 мг / г (92,2 %), опока–магнетит –полиакрил қышқылы композитінде 123,1 мг / г (94,5 %); вермикулитте 116,4 мг / г (90,9 %), вермикулит–магнетит композитінде 115,2 мг / г (89,9 %) және вермикулит–магнетит–полиакрил қышқылы композитінде 124,4 мг / г (97,1 %) мәндерін көрсетеді [146, 16 б., 158, 159]. Осы алынған мәндер бойынша салыстырмалы стандартты ауытқуы 0,53 %-ды құрады, сенімді интервалы БМК үшін  $124,6 \pm 1,325$  мг/г.



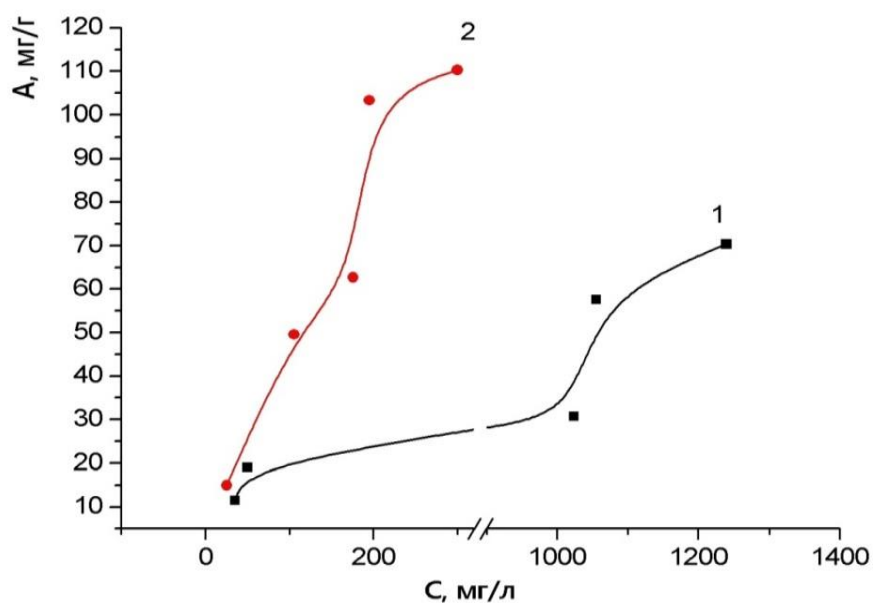
1-бентонит; 2-БМК; 3-БМК/ПАҚ

Сурет 44 – Метилен көгінің бентонит және бентонит-магнетит композиттеріндегі адсорбция изотермалары. T=298 К



1-опока; 2-ОМК; 3-ОМК/ПАҚ; 4- вермикулит; 5-ВМК; 6-ВМК/ПАҚ

Сурет 45 – Метилен көгінің опока, вермикулит және олардың магниттік композиттеріндегі адсорбция изотермалары.  $T=298\text{ K}$



1-магнетит; 2- магнетит-полиакрил қышқылы

Сурет 46 –Метилен көгінің магнетит және магнетит-ПАҚ жүйесіндегі адсорбция изотермалары.  $T=298\text{ K}$

Кесте 7 – МК бояуының саз және магниттік сорбенттермен бөліну нәтижелері

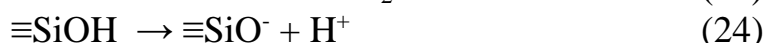
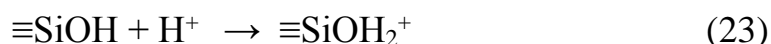
№	Сорбент	$A_{\infty}$ , мг / г	R, %
1	Бентонит	127,9	100,0
2	ВМК	124,6	97,3
3	ВМК/ПАҚ	125,8	98,0
4	Опока	121,5	94,8
5	ОМК	118,3	92,2
6	ОМК/ПАҚ	123,1	94,5
7	Магнетит	70,4	55,0
8	Магнетит/ПАҚ	110,3	86,2
9	Вермикулит	116,4	90,9
10	ВМК	115,2	89,9
11	ВМК/ПАҚ	124,4	97,1

Теория тұрғысынан қарастырсақ, саз бетінде протон–акцепторлық қасиеттері бар силоксан топтары, сонымен қатар протон донорлары ретінде әрекет ететін геминальды силанол топтары да кездеседі. Осыған байланысты, бұл сорбенттерді оң зарядты заттарды жеңіл сорбциялайтын адсорбенттер деп бағалауға болады. МК-нің магнетит және оның композитіндегі адсорбция екі негізгі механизм бойынша жүруі мүмкін [132, Р. 28, 140, Р. 63, 159]:

1) беттік лигандтардың комплексті реакциясы;

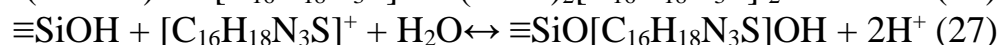
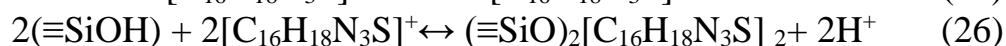
а) протонды иондану реакциясы:

Саз минералдары су ортасында гидратациядан кейін үш формада болады:  
 $\equiv\text{SiOH}_2^+$ ,  $\equiv\text{SiOH}$ ,  $\equiv\text{SiO}^-$ ;



ә) МК катионының адсорбциясы:

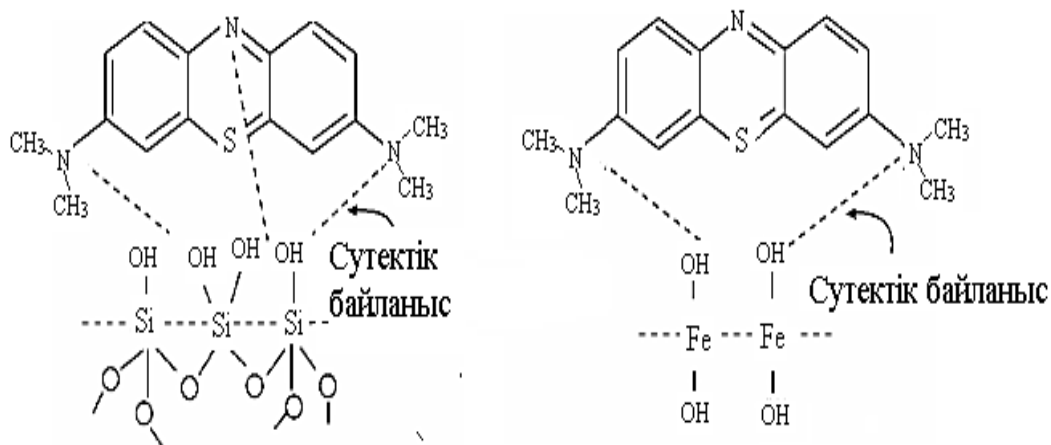
Метилен көгі ( $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+$ ) катионы су ерітіндісінде жоғарыда көрсетілген силикат қосылыстарымен келесідегідей әрекеттеседі:



Осылайша, МК катионы комплекс түзілу арқылы байланысуы мүмкін.

2) Су тектік байланыстар түзілуі.

МК-нен азот атомдарының бос электрондары және атом радиустарын азайтады, сондықтан олар магнетит бетіндегі гидроксилді топтары және саздардағы силикаттық топтармен сутекті байланыс түзе алады, олар келесідей байланысады:

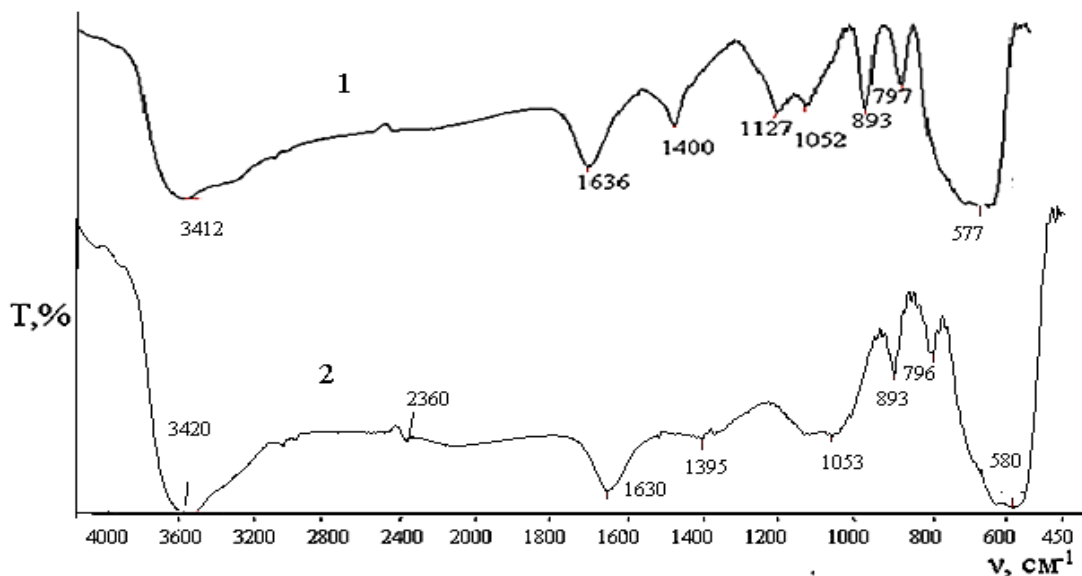


Саз және оның композиттерінде МК-нің сорбция бойынша үш композитте өте жоғары мәндерін көрсетеді, дегенмен адсорбция мөлшері бойынша оларды былай орналастыруға болады  $БМК > ОМК > ВМК$ . Ал оларды ПАҚ-пен тұрақтандыру адсорбция мөлшерін айтарлықтай жоғарылатады (7 %). Магнетиттегі адсорбция композиттерге қарағанда шамамен екі есе төмен, бірақ магнетитті тұрақтандыру сорбция мөлшерін 55 %-дан 86,2 %-ға артырған [146, б.15]. Магнетит бетін ПАҚ-пен өңдеу де сутектік байланыс түзу мүмкінділігін жоғарылатады, сол себепті адсорбция мәндері өседі (78 б., сурет 46).

*Метилен көгінің магнетитпен әрекеттесуін ИҚ–спектроскопия әдісімен зерттеу.* Магнетит бетінде метилен көгі адсорбциясынан кейінгі өзгерістерді бақылау үшін ИҚ–спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді (81 б., сурет 47, спектр 2). Магнетиттің ИҚ–спектрлері жоғарыда (52 б., сурет 26) толық талқыланған. Ондағы  $3412\text{ см}^{-1}$  және  $1636\text{ см}^{-1}$  аймағындағы жұтылу жолақтары судың және магнетиттің О–Н байланыстарының деформациялық тербелістеріне жатады [152, 153, 154], ал  $1400\text{ см}^{-1}$  және  $577\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиілігіндегі жолақтар магнетиттің Fe–О байланысын сипаттайды.  $893\text{ см}^{-1}$  жолағы [151] мәліметтеріне сәйкес магнетит құрамындағы гетитті ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ),  $797\text{ см}^{-1}$ -дегі жұтылу жолақтары  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  қосылысын сипаттауы мүмкін.

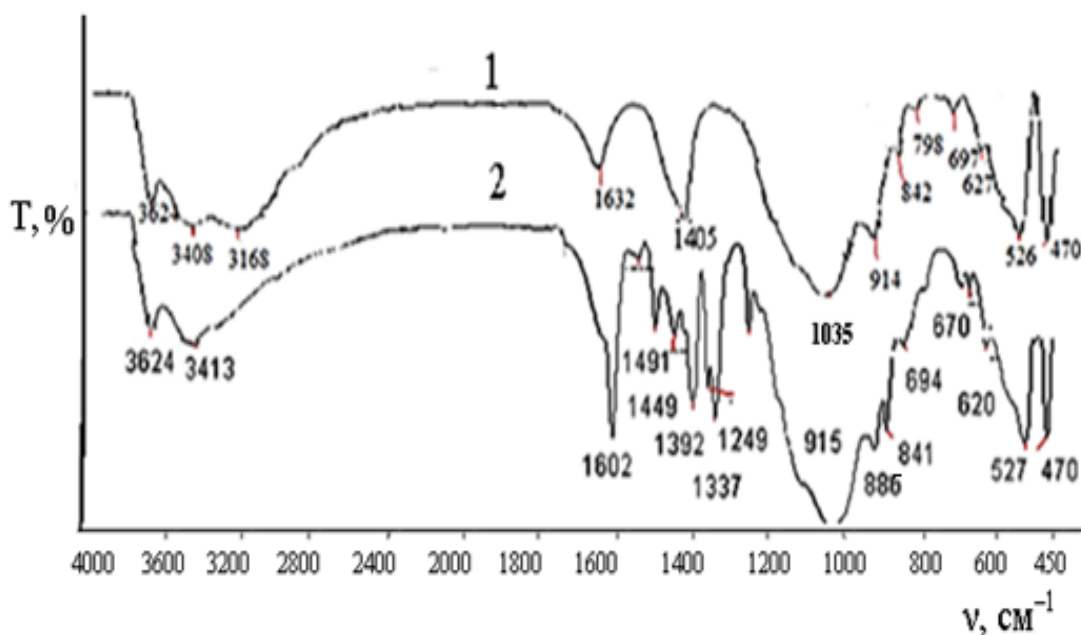
ИҚ–спектрлер көрсеткендей, магнетит бетіндегі адсорбцияланған судың ОН–топтарына тән  $3412\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтарының қарқындылығы 2 есе мөлшерінде артқан, бұл жүйеде ОН топтарының артқанын көрсетеді. Магнетитке тән  $1402\text{ см}^{-1}$ -дегі FeO байланысын сипаттайтын жұтылу жолақтарының қарқындылығы айтарлықтай төмендейді және ығысып  $1395\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолағын береді, сонымен қатар ОН–топтарына тән  $1636\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолағы да ығысқан. Композит бетінде  $2360\text{ см}^{-1}$  жиілігінде пәрменділігі төмен жолақ пайда болған, ол метилен көгінің (136 б., қосымша Б, 2 а)  $\text{R}_2\text{N}$  немесе  $\text{R}_4\text{N}^+$  радикалдарын сипаттайды. Магнетит бетіндегі оң зарядты FeO тобымен МК құрылымындағы теріс зарядты тиазин сақинасы байланысуы мүмкін [140, р.62, 153]. Сонымен, магнетит бетінің МК бояуын адсорбциялауға қабілеттілігін болжауға болады.





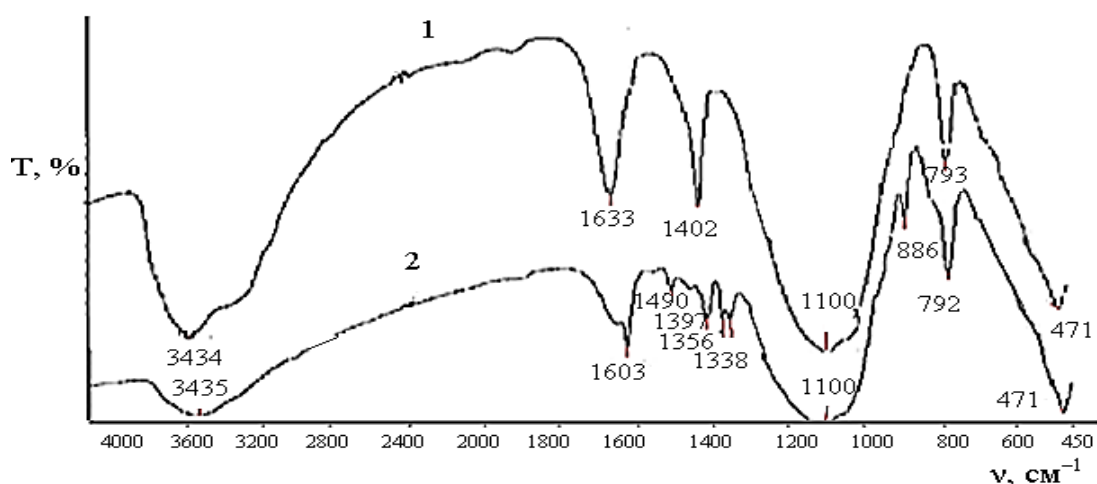
Сурет 47 – Магнетиттің МК адсорбциясына дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

Метилен көгінің БМК-мен әрекеттесуін ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу. Бентонит-магнетит композитінде  $1632$  және  $3624$   $\text{cm}^{-1}$  жиіліктер жолақтары адсорбцияланған су молекулалары мен минералдың  $\text{SiOH}$ -топтарының  $\text{O-H}$ -байланысының деформациялық тербелістеріне сәйкес келеді. Ал  $1405$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы  $\text{Fe-O}$  байланысына тән.  $1039$   $\text{cm}^{-1}$  тербеліс жиілігі  $\text{Si-O-Si}$  байланыстарының деформациялық тербелістерін сипаттайды [153, 155].  $697$   $\text{cm}^{-1}$  және  $627$   $\text{cm}^{-1}$  жиіліктегі шағын шыңдар  $\text{Si-O}$  және  $\text{Al-O}$  байланыстарына жатқады, ал  $526$   $\text{cm}^{-1}$  және  $470$   $\text{cm}^{-1}$  жиілігіндегі жолақтар  $\text{Al-O-Si}$  байланыстарына сәйкес келеді. Метилен көгінің бентонит-магнетит композитіндегі адсорбциясынан кейінгі ИҚ-спектрі төменде көрсетілген (82 б., сурет 48, спектр 2). Композиттер бетінде  $1405$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі  $\text{Fe-O}$  байланысына тән спектрдің пайда болғаны байқалған (спектр 1). Осы жұтылу жолағы ығысып  $1392$   $\text{cm}^{-1}$  жолағына ауысты, сонымен бірге пайда болған орташа жұтылу жолағы  $1602$   $\text{cm}^{-1}$  циклдік көмірсутек сақинасын сипаттайды [153]. Композитте пәрмендігі төмен бірнеше  $1491$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1449$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $1337$   $\text{cm}^{-1}$  және  $1249$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы пайда болды, олар  $1491$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы композит бетінде  $\text{C=C}$  не  $\text{C=O}$  байланысты аромат сақинасын,  $1449$   $\text{cm}^{-1}$  және  $1337$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі тербеліс жолақтары амин топтарына тән, ал  $1249$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы ароматты аминді көрсетеді. Композитте пайда болған  $694$   $\text{cm}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы  $\text{Si-көмірсутек}$  байланысын береді [153]. Бұл өзгерістер композит бетінде метилен көгі молекулаларының адсорбциясын көрсетеді.



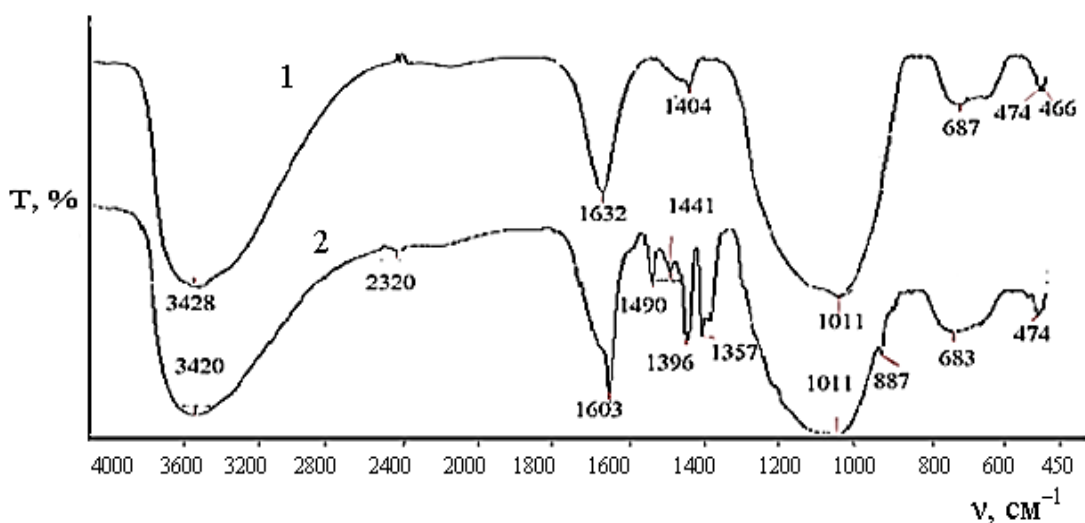
Сурет 48 – БМК-нің МК адсорбцияға дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ–спектрлері

*Метилен көгінің ОМК-мен әрекеттесуін ИҚ–спектрі әдісімен зерттеу.* ОМК-ке тән  $3434\text{ см}^{-1}$  жұтылу және  $1633\text{ см}^{-1}$  аймағында судың және силикат топтарының О–Н байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары көрсетеді. Ал  $1402\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–O байланысына тән.  $1100\text{ см}^{-1}$  және  $471\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінде Si–O–Si байланыстарының валенттік және деформациялық тербелістеріне тән шыңдар көрінеді.  $792\text{ см}^{-1}$ -дегі тербеліс шыңдары опока құрамындағы металл оксидтеріне Al–O сәйкес болуы мүмкін [140, p.62, 153, 157]. Метилен көгінің адсорбциясынан кейінгі түсірілген опока–магнетит композитінің ИҚ–спектрінде 83- бет 49–суреттен көрініп тұрғандай, бентонит–магнетит композитінде пайда болған өзгерістер бұл жүйеде байқалынады. Аталмыш композиттің ИҚ–спектрі 54-бетте (сурет 27) толығымен қарастырылған. Композиттегі  $1402\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–O байланысына тән жұтылу жолағы төмендеген және ығысқан ( $1397\text{ см}^{-1}$ ), сонымен қатар  $1602\text{ см}^{-1}$ -дегі пайда болған орташа жұтылу жолағы бензол сақинасын сипаттайды, ал пәрмендігі төмен пайда болған  $1490\text{ см}^{-1}$  C=C байланысты аромат сақинасын,  $1356\text{ см}^{-1}$  және  $1338\text{ см}^{-1}$  жұтылу жолақтары амин топтарын көрсетеді [156, 158].



Сурет 49 – ОМК-нің МК адсорбцияға дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

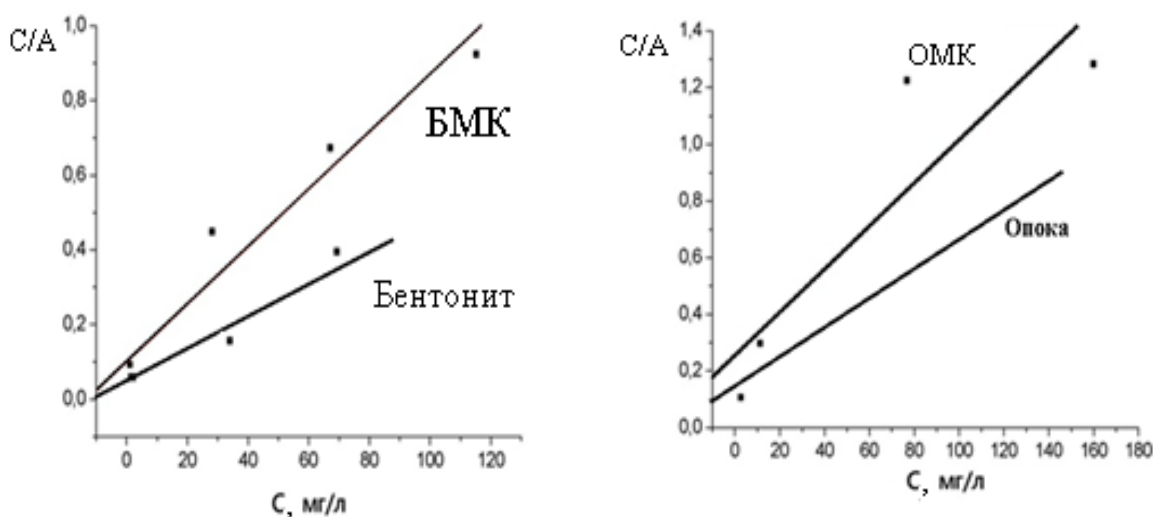
Метилен көгінің ВМК мен әрекеттесуін ИҚ-спектрі әдісімен зерттеу. ВМК-де  $3428 \text{ см}^{-1}$  және  $1632 \text{ см}^{-1}$  аймағында судың және силикат топтарының О–Н байланыстарына сәйкес тербеліс шыңдары байқалады.  $1011 \text{ см}^{-1}$  және  $474 \text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінде Si–O–Si топтарын көрінеді. Метилен көгінің адсорбциясынан кейінгі түсірілген (сурет 50) вермикулит–магнетит композитінің ИҚ-спектріндегі Fe–O байланыстарын беретін  $1402 \text{ см}^{-1}$  жиіліктерінің пәрменділігі жоғарылаған және ығысып  $1396 \text{ см}^{-1}$  берді. Бұл ығысу үш композитте де пайда болған. Бояудың адсорбциясынан кейін композит бетінде пайда болған  $1441 \text{ см}^{-1}$  және  $1490 \text{ см}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы сәйкесінше C–H және C=C (C=O) байланысты аромат сақинасын сипаттаса, ал  $1357 \text{ см}^{-1}$  және  $887 \text{ см}^{-1}$ -дегі тербеліс жолақтары амин топтарымен C–H байланыстарын көрсетеді [153, с. 235, 163].



Сурет 50 – ВМК-нің МК адсорбцияға дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

МК-нің үш композиттегі сорбциясынан кейінгі негізгі өзгерістер 1600-1200 см<sup>-1</sup> аралығында байқалған және осы аралықтағы пайда болған жаңа спектрлер МК-не тән (136 б., қосымша Б, 2 а), бұл композит бетіндегі МК-нің адсорбциясын көрсетеді. Осы мәліметтердегі негізінде метилен көгінің саз-магнетит композиттері бетіндегі адсорбциясы саз-магнетит композиттерінде силикат иондары бойынша өтетін электрстатикалық тартылыс әсерінен және сутектік байланыс түзілуінен болуы мүмкін деп жорамалдауға болады.

*Метилен көгі адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделуі.* Адсорбция нәтижелерін Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңдеу адсорбция параметрлерін анықтауға мүмкіндік береді (сурет 51) және оның мәндері 85-бетте 8-кестеде көрсетілген [146, б.15, 158, 159]. Ленгмюр бойынша табылған  $A_{\infty}$  мәндері жеке саздардан композитке өткенде төмендейді және мұнда да БМК > ОМК > ВМК заңдылық сақталып отыр, бірақ ПАҚ-пен тұрақтандырылған жүйелерде  $A_{\infty}$  мәні жеке саздарға жақын, оның себебі композит бетінің катиондық бояу молекулаларымен байланысатын  $-COO^-$  топтарымен қанығуында. Адсорбциялық тепе-теңдіктің константаларына келетін болсақ,  $K$  мәні БМК мен ОМК-не қарағанда саздарда жоғары, ал вермикулите керісінше сазға қарағанда композитте жоғары. Фрейндлих моделі бойынша адсорбция мөлшері эксперимент деректерімен соншалықты келіспейді, өйткені онда  $K$  мәні сазға қарағанда композитте жоғарылау. Ал  $1/n$  мәндері бентонит-магнетитте, вермикулите, вермикулит-магнетит және вермикулит-магнетит-ПАҚ композитінде  $0,1 < 1/n \leq 0,5$  аралығында жатады, бұл адсорбцияның оңай және адсорбатпен адсорбент арасында жақсы үйлесімділіктің бар екенін көрсетеді, ал саздармен басқа композиттерде  $0,5 < 1/n \leq 1$  аралықта болуы сорбцияның кейбір қиындықтары бар екендігін көрсетеді [158].



Сурет 51–Ленгмюр сызықтық теңдеуі бойынша МК адсорбциясын модельдеу

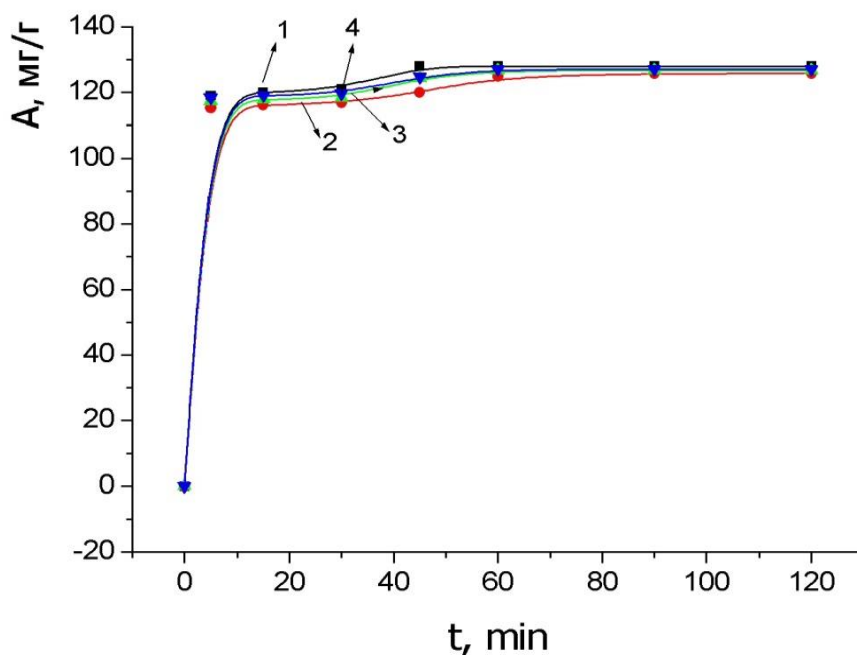
Кесте 8 – Метилен көгінің саздар және магниттік композиттердегі адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих моделі бойынша есептелген параметрлері

Сорбент	Ленгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	$A_{\infty}$ мг / г	К л/мг	$R^2$	К мг / г	1/n	$R^2$
Магнетит	85,01	0,01	0,93	7,55	0,82	0,98
Магнетит/ПАҚ	115,61	0,04	0,95	8,56	0,69	0,99
Бентонит	167,82	0,15	0,90	17,46	0,63	0,94
БМК	143,91	0,09	0,98	18,83	0,39	0,94
БМК/ПАҚ	165,30	0,68	0,97	60,26	0,52	0,94
Опока	133,31	0,08	0,92	9,55	0,64	0,99
ОМК	131,90	0,03	0,91	11,22	0,50	0,93
ОМК/ПАҚ	152,72	0,04	0,97	4,75	0,67	0,94
Вермикулит	126,61	0,02	0,97	7,16	0,47	0,99
ВМК	116,61	0,03	0,97	10,78	0,39	1,00
ВМК/ПАҚ	132,61	0,11	1,00	17,78	0,44	0,90

Сонымен, МК адсорбциясын Ленгмюр және Фрейндлих теңдеулері бойынша өңдеу, Ленгмюр моделінде алынған мәліметтер эксперименттік деректермен жақсы үйлесетіндігін көрсетеді. Фрейндлих моделі сорбенттердің қасиеттерін сипаттуға ыңғайлы болады.

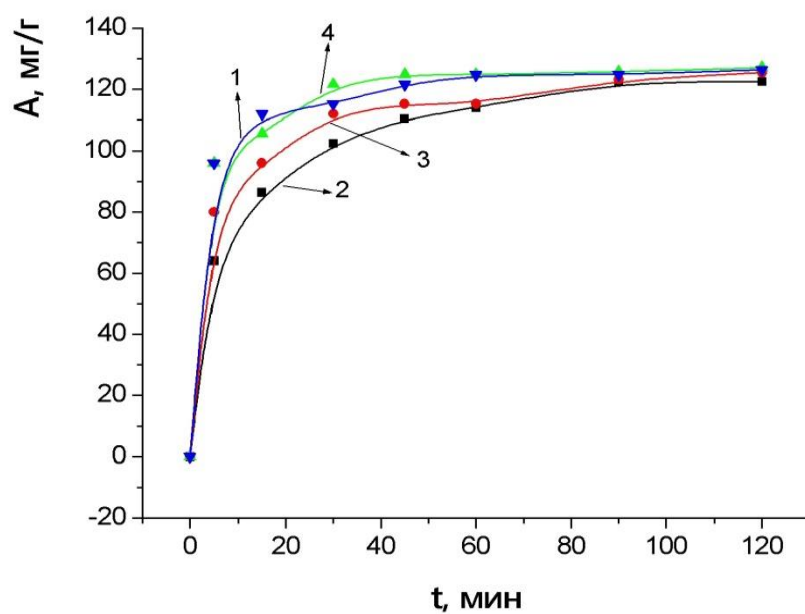
*Метилен көгінің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция кинетикасы.* Метилен көгінің саз–магнетит–композиттеріндегі сорбциясына температураның әсерін қарастыру мақсатында 298, 303 және 310 К температурасында адсорбция кинетикасы зерттелді (86 б., суреттер 52, 53, 54). Бояудың сорбенттегі адсорбциясы уақыттың артуымен жоғарылайды. 52, 53 және 54 – суреттерден байқалып тұрғандай, үш композитте де адсорбция үрдісі өте жылдам жүреді. Адсорбциялық тепе–теңдік үш температурада, шамамен бентонит–магнетитте 5 минутта, опока–магнетитте 30-60 минутта және вермикулит–магнетитте 30-60 минутта орналасады. Адсорбция мәніне келетін болсақ МК–ді сорбциялау қабілеті 5 минутта БМК–де 94 %-ға, ал ОМК–де 90 %-ға және ВМК–де 99 %-ға дейін артты. БМК мен ОМК–де температураны 298 К–нен 310 К–ға дейін көтергенде адсорбция мөлшері 100 %-ға жетті, бұл температураны жоғарылау МК сорбциясын арттыратындығы көрсетілді. Ал вермикулит–магнетит композитінде 86 – бетте 54–суреттен көрініп тұрғандай, үш кинетикалық қисықтарында сорбция өте жылдам жүреді, алғашқы 5 минутта адсорбция мөлшері максималды мәнге 99 %-ға жетеді, ал 6 минуттан бастап десорбция үрдісінің жүретіндігі байқалды, 298 К–де сорбция 60 минутта 91 %-ға дейін төмендеп тұрақтанады, ал 305 және 310 К–де 30 минутта тұрақтанып, адсорбция мөлшері 91%-ға төмендеген. Сонымен қатар, температураның жоғарылауымен адсорбция мөлшері 4-5 %-ға азаяды, демек

температураны көтеру вермикулит–магнетит композитінің сорбциясына кері әсерін тигізеді.



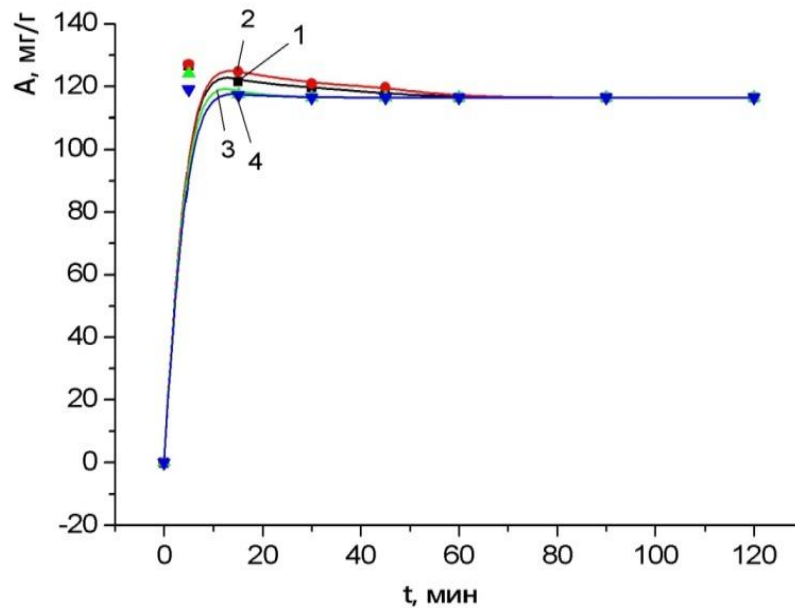
1-бентонит, 298 К; 2- 298К; 3- 303К; 4- 310К

Сурет 52 – Метилен көгінің БМК-де әртүрлі температурадағы адсорбциясының кинетикалық қисықтары



1-опока, 298 К; 2-298К; 3- 303К; 4- 310К

Сурет 53 – Метилен көгінің ОМК-де әртүрлі температурадағы адсорбциясының кинетикалық қисықтары



1- вермикулит; 298 К; 2- 298К; 3- 303К; 4- 310К

Сурет 54 – Метилен көгінің ВМК-де әртүрлі температурадағы адсорбциясының кинетикалық қисықтары

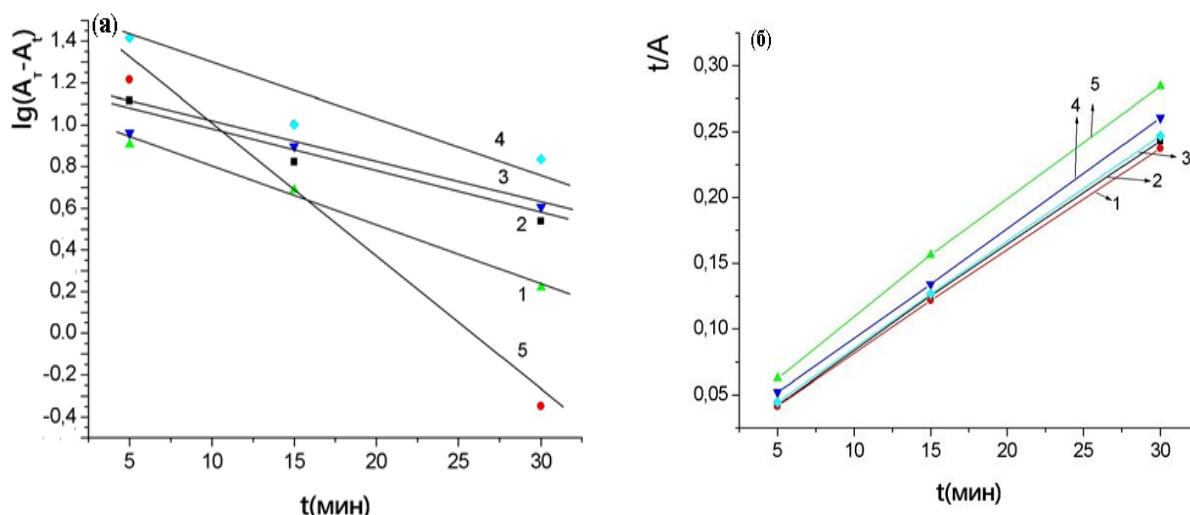
ВМК мен ОМК-де температураның артуымен адсорбция мөлшерінің арту себептері:

1) Монтмориллонит құрылымындағы кеуектің мөлшері және бетінде ішкі байланыстардың бұзылуынан белсенді сорбциялық орталықтардың саны артады – мұндай үрдістер температураның жоғарынан болуы мүмкін;

2) Температурад артуымен иондардың монтмориллониттың кеуектеріне диффузия жылдамдығы артады [151, p.8, 160].

ВМК-де адсорбцияға температураның әсері басқаша болып отыр. Температураның артуымен адсорбция мөлшерінің төмендеуі саздың минералдық құрылымымен байланысты. Бұл сазда гидрослюданың минералдық құрылымының мөлшері көп [130, p.345], ал силикатты топтардың мөлшері өте төмен (49 б., кесте 1). Минералда парақша аралық құрылымдарда катиондардың тапшылығы және екі қабат судың болуы температураны көтергенде судың буланып шығуына апарады. Буланған су, өз кезегінде, саздың парақшаларын итеріп, параллель орналасқан қабаттарды бұзып, оларды вертикаль формаға ауыстырады. Адсорбция кезінде пайда болған әлсіз байланыстар өңай үзіліп, десорбция үрдісін туғызады.

Метилен көгінің адсорбциясын екі кинетикалық модель шеңберінде зерттеу, сызықтық регрессиялық талдаудан алынған бірінші және екінші реттілік бойынша кинетикалық тұрақты мәндері 9-кестеде келтірілген (88 б., сурет 55).



а- біріншілік; б) екіншілік; 1-бентонит; 2- БМК; 3- опока; 4- ОМК; 6- магнетит

Сурет 55 – Метилен көгінің саз және саз–магнетит композиттерінде адсорбция кинетикасының бірінші және екінші реттілік үлгілерін қолданып модельдеу

Кесте 9 – Метилен көгінің саздар және магниттік композиттеріндегі адсорбциясының кинетикалық параметрлері

Сорбент	Бірінші реттілік кинетикалық режим			Екінші реттілік кинетикалық режим		
	$A_T$ , мг / г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$A_T$ , мг / г	$k_2$ , г·мин/мг	$R^2$
Бентонит	11,64	0,06	0,99	127,88	0,02	1,00
БМК	11,48	0,04	0,97	127,84	0,02	1,00
Опока	16,03	0,05	0,99	123,76	0,01	1,00
ОМК	28,51	0,05	0,94	119,70	0,007	1,00
Магнетит	50,62	0,15	0,96	113,12	0,002	1,00
Вермикулит	–	–	–	115,74	–0,01	1,00
ВМК	–	–	–	115,50	–0,01	1,00

Бояу метилен көгінің саз және оның композиттерінде екінші реттілік кинетика үлгісі бойынша жоғары корреляциялық коэффициенттерге келетіндігі анықталды. Бірақ бірінші реттілік бойынша есептелген адсорбция параметрлері алынған эксперимент деректеріне сәйкес емес. Вермикулит және оның саз–композиттерінің бірінші реттілік модель бойынша кинетикалық параметрлерін есептеу мүмкін болмады, себебі максималды адсорбциядан кейін десорбцияның басталуы  $A_T$  мен  $A_T$ –мәнінің айырмасының теріс болуына апарды, яғни  $Lg$  минус мәнінде шешімі болмайды. Екінші реттілік модель арқылы есептелген  $A_T$  мәндері эксперименттік деректермен жақсы үйлеседі, бұл адсорбция үрдісі де екінші реттілік кинетикаға сәйкес келеді. Адсорбция үрдісі МК-нің

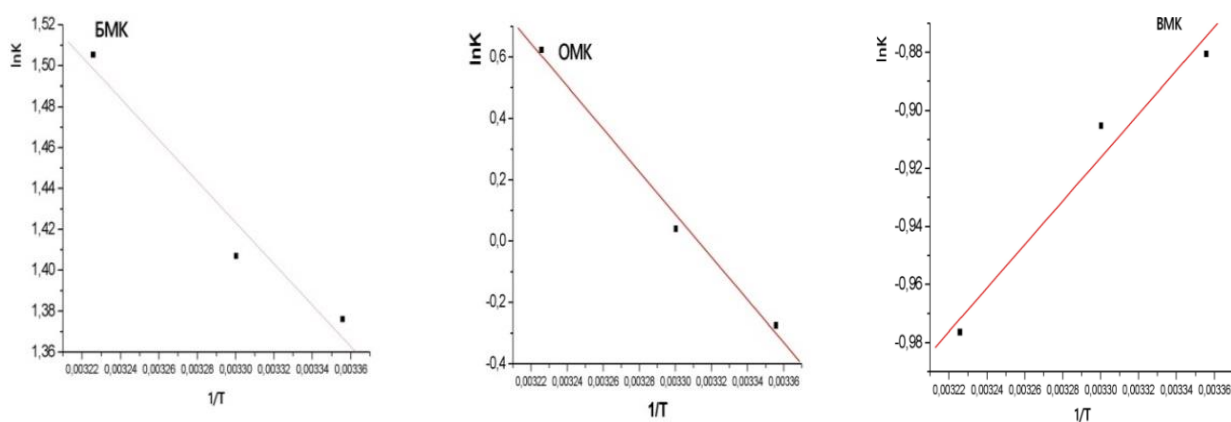


концентрациясымен композит беттеріндегі функционалды топтарының сандарына тәуелді екенін көрсетеді.

*Метилен көгінің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикасы.* Бояу метилен көгінің саз–магнетит композиттеріндегі сорбциясына температураның әсері зерттелді (86 б., суреттер 52, 53, 54). 52-54 суреттерден температураның артуы әр композитке әртүрлі әсер ететінін байқауға болады. Метилен көгінің БМК және ОМК-тегі адсорбциясының мөлшері температураның артуымен жоғарылайды, ал ВМК бойынша қарастыратын болсақ температураның көтерілуі адсорбцияға кері әсерін тигізеді (сурет 54). 56–сурет, 90–бет 10–кестеде МК адсорбциясының термодинамикалық параметрлері: Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H^0$ ) және энтропия ( $\Delta S^0$ ) өзгеру мәндері көрсетілген.

Температураның артуымен БМК мен ОМК-де  $\Delta G$ -дің теріс мәні көбейеді, ал ВМК  $\Delta G$ -дің оң мәнінің артуымен ерекшеленеді. Бұл БМК мен ОМК-де ғана адсорбция үрдісінің өздігінен жүретінін көрсетеді, яғни адсорбенттер мен адсорбаттар бір–бірімен әрекеттесуге өте бейім екенін, ал ВМК-де  $\Delta G$ -дің 2,18 – 2,52 кДж / моль аралығында болуы десорбция үрдісінің басымдығын көрсетеді [165-166]. БМК мен ОМК-де энтальпияның оң мәні адсорбцияның эндотермиялық үрдіс екенін білдіреді. ВМК-де энтальпия және энтропия теріс мәнге ие болуы, бұнда адсорбцияның энтропия төмендеуімен жүретін экзотермиялық үрдіске жататындығын көрсетеді. Бұл деректер [151, р.7] жұмыс авторларының ауыр металдар иондарының бентонит–магнетит композиті бетіндегі адсорбциясының эндотермиялық үрдіс екендігімен жақсы үйлеседі.

Энтальпия мәнінің БМК-дан ОМК-ге өткенде 5 есе жоғары болуы, метилен көгінің ОМК-де адсорбциясы БМК-ге қарағанда жақсы жүретіндігін көрсетеді. Энтропия мәні де ОМК-де 7 есе жоғары. Кесте мәліметтеріне сәйкес, 298-310 К температуралар аралығында екі композитте де  $|\Delta H^0| < |T\Delta S^0|$  шарты орындалады. Бұл адсорбция үрдісінде энтропиялық өзгерістердің басым екендігін көрсетеді.



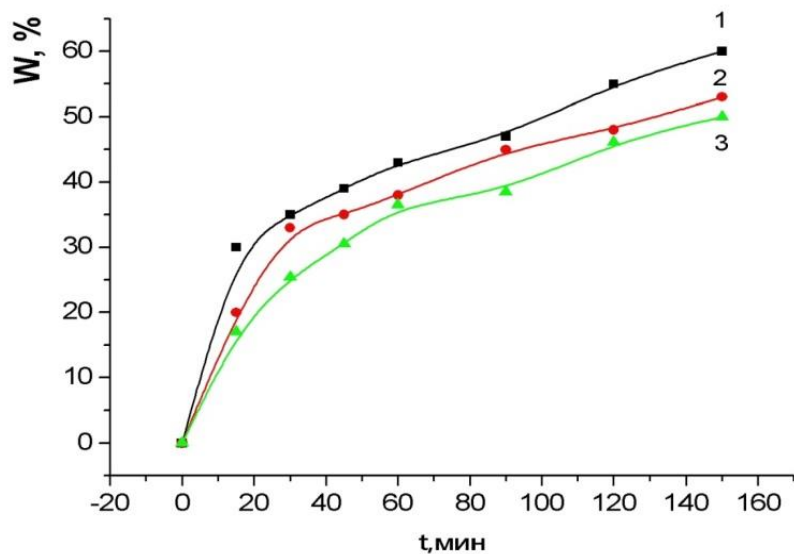
Сурет 56 – Метилен көгінің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикалық өңделуі

Кесте 10 – Метилен көгінің магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлері

Сорбент	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль		
			298К	303К	310К
БМК	9,18	22,27	-3,41	-3,54	-3,88
ОМК	48,79	168,1	-1,54	-2,11	-3,55
ВМК	-6,61	-28,17	2,18	2,28	2,52

ВМК-де  $\Delta H < 0$  жағдайында адсорбция үрдісі жылу шығарумен жүретіндіктен (экзотермиялық), энтальпия факторы сорбция үрдісіндегі әрекеттесулерге ықпал етеді. Алайда, тікелей адсорбция үрдісінде молекулалар саны азаяды, сондықтан энтропия азаяды және энтропия факторы кері реакцияның жүруіне ықпал етеді. Төмен температурада МК сорбциясы өздігінен жүреді, өйткені энтальпия шешуші рөл атқарады. Жоғары температурада  $\Delta S < 0$  болғандықтан,  $\Delta G > 0$ , бұл сорбция үрдісі өздігінен жүруде белгілі бір қиындықтардың болуын көрсетеді [166].

*Метилен көгінің саз–магнетит композиттерінен десорбциясы.* Саз–магнетит композиттерін өндіріс суларын тазалау үшін қолдану болашағы олардың адсорбциялар қабілетімен бірге десорбция мүмкіндігін де қарастыруды талап етеді. Өйткені десорбция үрдісінің заңдылықтарын білу оларды регенерациялап, бірнеше рет сорбент ретінде пайдалану мүмкіндігін туғызады. Саз–магнетит композиттеріне сорбцияланған МК бояуының десорбция мәліметтері 91-бетте 57–суретте көрсетілген. Метилен көгі этил спиртінде жақсы еритіндіктен элюент ретінде этил спиртіндегі сірке қышқылының 8 % ерітіндісі алынды және десорбция ультрадыбысты ваннада 310 К температурада жүргізілді. МК десорбциясы алғашқы 15 минутта БМК-де 17 %, ОМК-да 20 % және ВМК-де 30 %, ал 150 минутта БМК-де 50,1 %, ОМК-де 53 % және ВМК 60 %-ды құрады. Қышқыл ортада бояу катиондарымен байланысатын  $\equiv\text{SiO}^-$  топтар сутегі иондары әсерінен  $\equiv\text{SiOH}$ , одан кейін  $\equiv\text{SiOH}_2^+$  формаға өтіп, электростатикалық тартылысқа қабілетсіз болып қалады. Бұл жайт, әрине, десорбцияны арттырады. Сонымен қатар, сутегі иондары жоғарыда көрсетілген 79–беттегі 27–теңдеудің солға жылжуына себеп болды, сондықтан МК бояуының  $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+$  катиондары магнетит бетінде күрделі реакция арқылы сіңіріледі, сонымен қатар қышқыл ортадағы темір оксидінің қосылыстарының негізі  $\equiv\text{SiOH}$  болғандықтан,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}]^+$  десорбциясы статикалық жағдайында жүзеге асырылады.

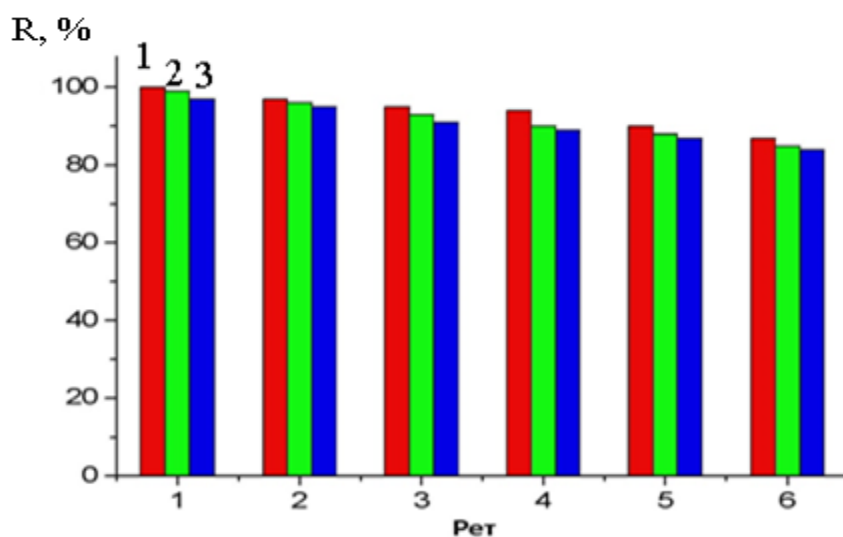


1-ВМК; 2-ОМК; 3-БМК

Сурет 57 – Метилен көгінің композиттердегі десорбция кинетикасы.  
T= 310 К

Дегенмен 150 минут шеңберінде десорбция қисығы платоға шыққан жоқ, яғни десорбция әлі де жүруі мүмкін. Жалпы десорбция пәрмендігі вермикулит композитінде жоғары, ал бентонит пен опока композиттерінде төмен болды, вермикулит композитінен ортаға шығатын МК мөлшері жоғары болуы, шамасы оның адсорбцияланған мөлшерінің жоғарылығы және температураны көтеру адсорбцияланған байланыстарының оңай үзілуіне әкелді. Сонымен қатар минералдық құрамына да байланысты.

*Саз–магнетит композиттерінің регенерациясы.* Сорбенттердің маңызды ерекшеліктерінің бірі - регенерациясы, бұл қабілет олардың құндылықтарының бірі болып табылады. Сорбенттердің регенерациясын анықтау үшін олар сірке қышқылының этил спиртіндегі ерітіндісінде бірнеше рет жуылды. МК-нің адсорбция-десорбциясын 6 рет қайталанғаннан кейінгі бентонит–магнетит композитінде 84,73 % (92 б., сурет 58), опока–магнетит композитінде 82,5 % және вермикулит–магнетит композитінде 81,2 % МК ерітіндіден бөлінеді. Бұл композиттердің тұрақтылығын және оларды қайта пайдалану мүмкіндігін көрсетеді. Саз–магнетит композиттерінде адсорбенттерді қалпына келтіру дәрежесі n-нің мәндері БМК-де 96,2 %, ОМК-де 96,9 % және ВМК 97,5 % екені анықталынды.



1-БМК; 2-ОМК; 3-ВМК

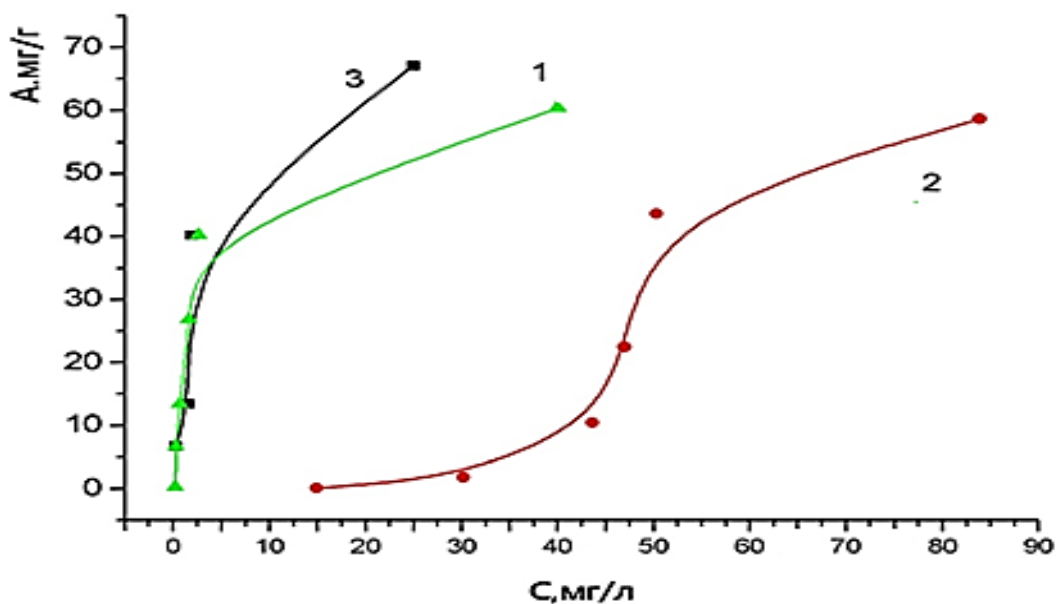
Сурет 58 – Регенерациядан өткен композиттермен метилен көгін судан бөліп алу

Сонымен, МК бояуының магнетит және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы зерттелді. МК адсорбциясы Ленгмюр және Фрейндлих модельдері шеңберінде өңделіп, оның кинетикалық, термодинамикалық параметрлері анықталды. Эксперимент нәтижелерін салыстыру таза магнетитке қарағанда оның саз композиттерінің адсорбциялық қасиеттері айтарлықтай жоғары екенін көрсетті. Композиттерді өзара салыстыру үш композитте де МК-нің сорбциясында тиімді сорбенттер екенін көрсетті. Дегенмен, бентонит негізінде алынған магниттік композитінің сорбциялық сыйымдылығы айрықша жоғары. Сонымен қатар, Ленгмюр мен Фрейндлих модельдерінде адсорбция параметрлерін және кинетикалық, термодинамикалық сипаттамаларын табу оның теімді сорбент екенін көрсетті.

### 3.2.2 Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы

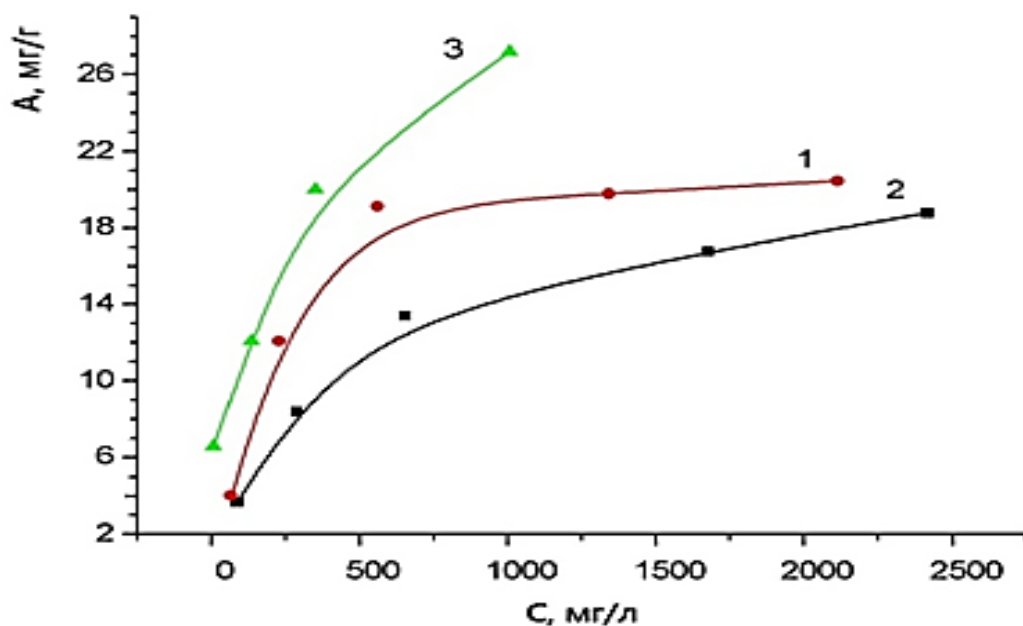
Дәрілік зат казкаинның саз және саз–магнетит композиттерінде адсорбциясы зерттелді. Казкаинның (0,001-0,01 М) адсорбциясы тек бентонит пен опока минералдарында және олардың саз–композиттерінде ғана жүретіні анықталды (93 б., суреттер 59, 60). Магнетитте және вермикулит–магнетит композитінде сорбциялық үрдістері жүрмейді. Себебі, жоғарыда айтып өткеніміздей, казкаин, магнетит және ВМК ( $\zeta > 0$ ) оң зарядты болғандықтан олардың арасында әрекеттесу болмайды.

Саз минералдары мен олардың композиттерінде сорбция изотермалары айтарлықтай ерекшеленеді (суреттер 59, 60). Бентонит және БМК/ПАҚ сорбенттерінде дәрілік заттың адсорбциялық қисықтары төмен концентрацияларда күрт өсуден басталса (сурет 59, қисық 1,3), композитте төмен концентрациядағы адсорбция төмен, ал жоғарылау концентрацияларда қисық күрт көтеріледі және изотерманың пішіні S–тәрізді (сурет 59, қисық 2).



1-бентонит; 2-БМК; 3-БМК/ПАК

Сурет 59 – Казкаинның БМК сорбенттеріндегі адсорбциясының изотермалары. T=298 К



1-опока; 2-ОМК; 3-ОМК/ПАК

Сурет 60 – Казкаинның ОМК сорбенттеріндегі адсорбциясының изотермалары. T=298 К

Бентонит құрамында көптеген бос  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  топтарының болуынан казкаинның амин топтарымен электростатикалық әрекеттесулер пайда болуы

мүмкін. Сонымен қатар, бентонит–магнетит композиттегі казкаин үшін адсорбциялық қисықтың бастапқы бөлігінде концентрациясының өсуіне параллельды аймақ болуы  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  топтарының блокталуына байланысты Fe–O топтары бентониттегі теріс топтармен байланысуға бәсекелестік тудырады, казкаин тек минералдағы бос силикат топтарымен байланыса алады. Әрине, адсорбция мономолекулалық қабат пайда болғаннан кейін тоқтамайды, екінші, үшінші және кейінгі қабаттар пайда болғанға дейін жалғасады. Бұл жағдайда адсорбция үрдісі 2 кезеңге бөлінеді. Бірінші кезеңде казкаин молекулалары бентониттің теріс зарядталған еркін топтарына электростатикалық тартылуына байланысты композиттің бетімен өзара әрекеттеседі. Екінші кезеңде, олар адсорбцияланған молекулалардың арасындағы гидрофобты әрекеттесулердің арқасында адсорбцияланады. Ал опока және оның магниттік композитінде адсорбция изотермасы дөңес болып келеді (сурет 60, қисық 1,2). Изотерманың бұл түрі негізінен сыртқы беті кіші микрокеуекті сорбенттерге тән. Адсорбция изотермасы бойынша сорбенттер микрокеуекті екенін көруге болады. Бұл изотерма мономолекулалық адсорбцияға жатады.

Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция мәні (59 және 60–суреттер, кесте 11) таза бентонитте 65,4 мг / г (98,0 %), бентонит–магнетит композитінде 63,8 мг / г (96,0 %), ПАҚ-пен тұрақтандырғаннан кейін адсорбция айтарлықтай артқан, бентонит–магнетит–полиакрил қышқылы композитінде адсорбция 67,1 мг / г-ге (99,6 %) жетеді, ал опокада адсорбция 20,5 мг / г (37,1 %), опока–магнетит композитінде 18,8 мг / г (28,0 %), опока–магнетит–полиакрил қышқылы композитінде адсорбциясы 27,2 мг / г -ді (40,1 %) құрайды [167]. Осы алынған мәндер бойынша салыстырмалы стандартты ауытқуы 0,63 %-ды құрады (Сенімді интервалы БМК үшін  $63,8 \pm 0,85$ ).

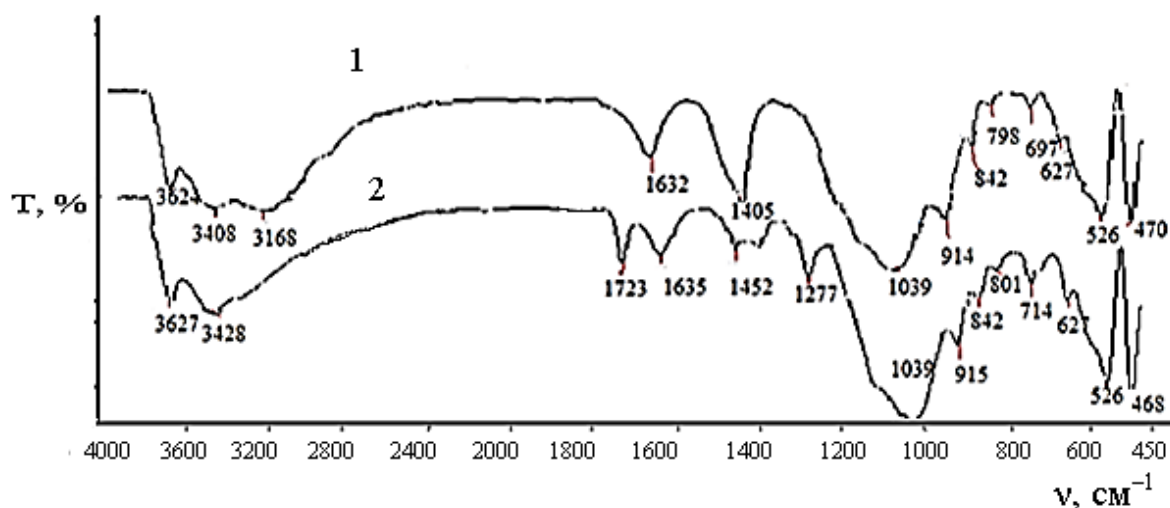
Кесте 11 – Казкаинның саз және магниттік сорбенттермен бөліп алу нәтижелері

№	Сорбент	$A_{\infty}$ , мг / г	R, %
1	Бентонит	65,4	98,0
2	БМК	63,8	96,0
3	БМК/ПАҚ	67,1	100,0
4	Опока	20,5	37,1
5	ОМК	18,8	28,0
6	ОМК/ПАҚ	27,2	40,1

Бұл екі композит бойынша алынған нәтиже казкаинның адсорбция мөлшері бентонит негізіндегі композиттерде опока негізінде алынған композиттер мен салыстырғанда шамамен үш есе жоғары.

*Казкаинның БМК-мен әрекеттесуін ИҚ–спектроскопия әдісімен зерттеу.* Казкаинның магниттік композиттер бетіндегі адсорбциясын зерттеу үшін ИҚ-

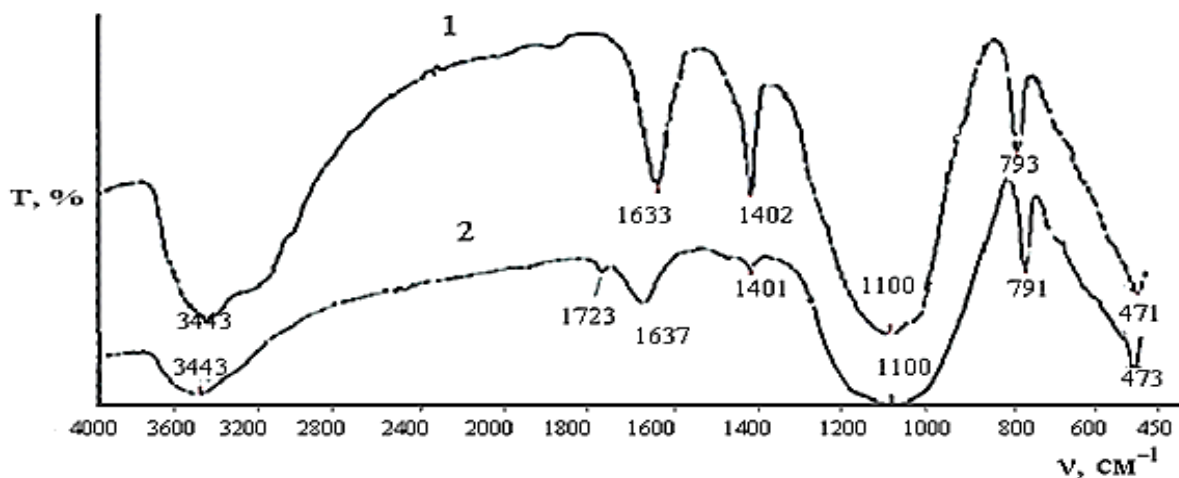
спектроскопиялық зерттеулер жүргізілді. БМК-нің ИҚ-спектрінде жоғарыда көрсетілгендей, негізгі шыңдар  $1632\text{ см}^{-1}$  және  $1405\text{ см}^{-1}$ -де табылады, олар О-Н және Fe-O байланыстарының тербелістеріне жатады.  $1039\text{ см}^{-1}$ -дегі шың Si-O-Н топтарына жатады. Казкаин адсорбциясынан кейін композиттің ИҚ-спектрін талдауда О-Н байланыстарын көрсететін  $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  тербеліс жиіліктерінің аймағында шыңдар айтарлықтай қысқарған және ығысқан (сурет 61, спектр 2). Алайда ең маңызды өзгерістер  $1800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  жиілік диапазонында орын алады. Сорбцияланған судың жолағы  $1632\text{ см}^{-1}$ -ден  $1635\text{ см}^{-1}$ -ге ауысады. Пайда болған  $1723\text{ см}^{-1}$  созылмалы тербелісінде карбонилдің (C=O),  $1277\text{ см}^{-1}$  тербелісіне этоксиэтилен радикалының жәй эфири (C-O-C), сондай-ақ  $1452\text{ см}^{-1}$ -де сорбцияланған казкаинның деформациялық  $\text{NH}^+$  тобының казкаинның деформациялық тербелісіне тән (136 б., қосымша Б, 2 ә) шыңдар байқалады [154, с.20, 163]. Si-O-Si байланыстарын сипаттайтын  $1039\text{ см}^{-1}$  шыңының қарқындылығы арта түсті. Fe-O байланысын көрсететін  $1405\text{ см}^{-1}$  диапазонындағы көрнекі шыңы жойылады және оның орнына  $1452\text{ см}^{-1}$  және  $1277\text{ см}^{-1}$  әлсіз шыңдар пайда болады. Бұл жүйеде Fe-O<sup>+</sup> және казкаинның оң азот атомы бар фрагменттері Si-O топтарымен байланысуға бәсекелес болуы мүмкін. Сонымен қатар,  $1000\text{--}450\text{ см}^{-1}$  диапазонында ИҚ-спектрі іс жүзінде өзгеріссіз қалады. ИҚ-спектрінің орта бөлігіндегі өзгерістер композиттегі казкаин адсорбциясының дәлелі болуы мүмкін. Казкаинның бентонит-магнетит композитінің бетімен өзара әрекеттесуінің негізгі механизмі дәрілік субстанцияның аминдер тобы мен бентониттің теріс зарядталған силикаттар топтары арасында электростатикалық тартылыс болуы мүмкін.



Сурет 61 – БМК-нің казкаин адсорбциясына дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

*Казкаинның ОМК-мен әрекеттесуін ИҚ-спектрі әдісімен зерттеу.* Казкаин молекулалары ОМК-мен бентонит-магнетит композитіндегідей байланысады. Казкаинның адсорбциясынан кейінгі түсірілген опока-магнетит композитінің ИҚ-спектрі 96-бет 62-суретте (2-спектр) берілен, онда ОН-

топтарын көрсететін  $3434\text{ см}^{-1}$ -дегі жұтылу жолақтарының қарқындылығы үш есе мөлшерінде төмендеген. Сорбцияланған суды көрсететін спектр жолағы  $1633\text{ см}^{-1}$ -ден  $1637\text{ см}^{-1}$ -ге ығысқан. Композитке тән  $1402\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–O байланысын беретін жұтылу жолағының қарқындылығы айтарлықтай төмендеген. Композитте пайда болғанын  $1723\text{ см}^{-1}$ -дегі әлсіз жұтылу жолағы композит бетінде қазқайынға тән эфирлік карбонилдың (C=O) көрсетеді [154, с.20]. Басқа спектр жолақтары өзгеріссіз қалған. Бұдан адсорбцияның негізгі механизмі ретінде силикат иондары бойынша өтетін ион алмасу реакциясы және оң зарядты қазқайын иондарының теріс зарядты минерал бетіне тартылуы деп болжауға болады. Сонымен қатар, FeO тобы бойынша қазқайын сутектік байланыстар түзуі мүмкін.

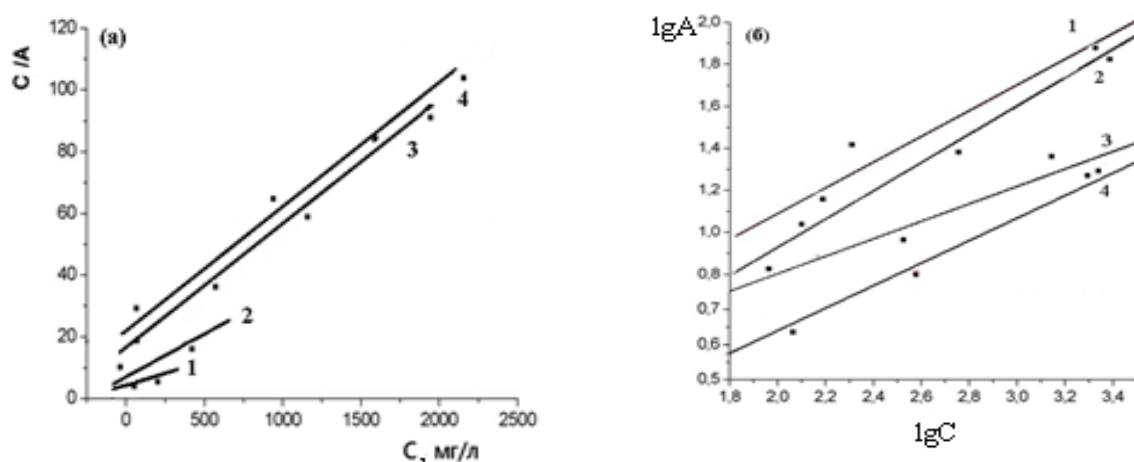


Сурет 62 – ОМК-нің қазқайын адсорбцияға дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

*Қазқайын адсорбцияның Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделуі.* Қазқайынның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы бойынша (97 б., сурет 63) Ленгмюр және Фрейндлих модельдері арқылы максималды адсорбция және сорбциялық тепе–теңдік константа мәндері есептелді, олар 97-бетте 12-кестеде көрсетілген. Ленгмюр изотермасы бойынша есептелген адсорбцияның параметрлері саздар мен оның магнетит композиттері бойынша анықталған эксперимент мәндеріне жақын. Бентонитте  $80,65\text{ мг / г}$ , БМК-те  $74,65\text{ мг / г}$  және БМК/ПАҚ-та  $83,5\text{ мг / г}$ , ал опока және ОМК және ОМК/ПАҚ беттеріндегі жалпы адсорбция бентонит–магнетит композитіне қарағанда 3-4 есе мөлшерінде төмен, адсорбция мөлшері сәйкесінше  $22,44\text{ мг / г}$ ,  $21,19\text{ мг / г}$  және  $30,31\text{ мг / г}$  құрайды. Адсорбциялық константа  $k$ , саз адсорбциясы кезіндегі мәні композиттегі адсорбциясынан 2 есе көп, ал ПАҚ-пен тұрақтандырылған композиттеріндегі мәні саз адсорбциясы кезіндегі мәнінен жоғары. Сонымен қатар қазқайынның саз бен саз–магнетит композиттеріндегі максималды адсорбциясы бір–біріне жақын болғанымен, адсорбциялық ынтықтылығы саздар бойынша әлдеқайда жоғары.



Фрейдлих изотермасы бойынша адсорбция сыйымдылығы  $K_F$  композит үшін жоғары болғанымен, адсорбция қарқындылығын сипаттайтын тұрақты  $1/n$  сазда жоғары. Ал опока бойынша адсорбция сыйымдылығы да, адсорбция қарқындылығы да жоғары.  $1/n$  мәндері  $0,1 < 1/n \leq 0,5$  аралығында, бұл жайт сорбенттердегі казкаин сорбциясы оңай жүретіндігін көрсетеді, яғни адсорбент адсорбатқа сәйкес келеді. Сонымен, адсорбциялық параметрлерді есептеу саз-магнетит композиттерінің адсорбциялық қабілетінің жоғарылығын көрсетеді. ПАҚ-пен тұрақтандырылған композиттердегі адсорбция сыйымдылығы барлығынан жоғары, ал адсорбция қарқындылығы композиттермен салыстырғанда төмен.



а) Ленгмюр бойынша; б) Фрейдлих бойынша; 1-бентонит; 2- БМК; 3-опока; 4-ОМК

Сурет 63 – Ленгмюр және Фрейдлих сызықтық теңдеулері бойынша казкаинның адсорбциясын модельдеу

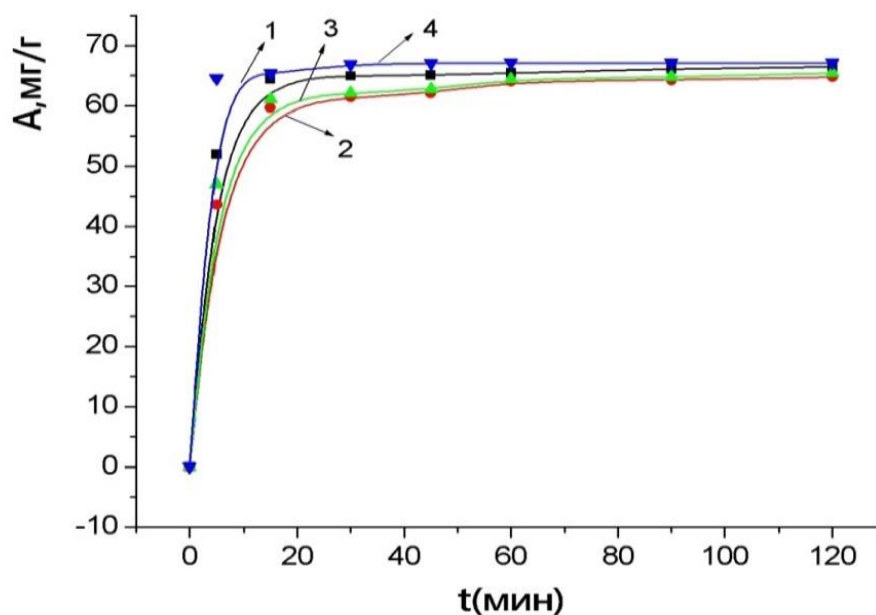
Кесте 12 – Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының Ленгмюр және Фрейдлих сызықтық теңдеулері бойынша есептелген параметрлері

Сорбент	Ленгмюр бойынша			Фрейдлих бойынша		
	$A_{\infty}$ , мг / г	$K$ , л/мг	$R^2$	$K_F$ , мг / г	$1/n$	$R^2$
Бентонит	80,65	0,06	0,93	1,63	0,58	0,86
БМК	74,65	0,03	0,99	5,25	0,50	0,87
БМК/ПАҚ	83,50	0,07	0,92	8,21	0,45	0,90
Опока	22,44	0,01	0,99	0,88	0,51	0,91
ОМК	21,19	0,002	0,99	0,54	0,46	0,97
БМК/ПАҚ	30,31	0,012	0,99	4,79	0,26	0,98

Сонымен, казкаин адсорбциясы бойынша эксперименттік және теориялық есептелген адсорбция параметрлеріне сәйкес бентонит негізінде алынған

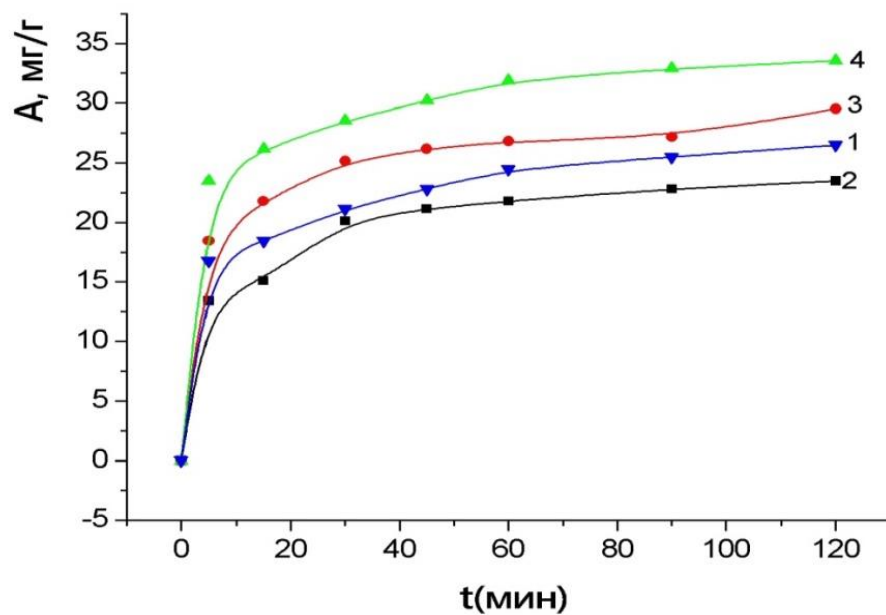
композиттер опока негізіндегі композитпен салыстырғанда сорбциялық сыйымдылығы жағынан басым келеді. Екі композит те өздерінің казкаин сорбциясында тиімді адсорбенттер бола алатынын көрсетеді, сол себепті дәрілік зат казкаинның тасымалдағышы бола алады. Саз бетінде протон–акцепторлық қасиеттері бар силоксан топтары, сонымен қатар протон донорлары ретінде әрекет ететін геминальды силанол топтары да кездеседі. Осыған байланысты, композиттер құрылымы оң зарядты заттарды жеңіл сорбциялайтын адсорбенттер деп қарастыралды (МК адсорбциясы).

*Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция кинетикасы.* Казкаинның магниттік сорбенттер бетінде адсорбциясы туралы қосымша мәліметтер алу үшін олардың адсорбциясының кинетикасы зерттелді. Казкаинның саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы әртүрлі температурадағы кинетикалық қисықтары 64 және 65–суреттерде берілген. Температураның артуымен адсорбция мөлшері артады, 310 К температурада БМК-те адсорбция мөлшерін 100 %-ға, ал ОМК 49,6 %-ға жетеді. Казкаинның сорбенттердегі сорбциялық тепе–теңдікке жету уақыты, яғни адсорбция изотермаларының платоға шығу уақыты БМК-те 5-15 минут, ал ОМК-де 45-60 минут.



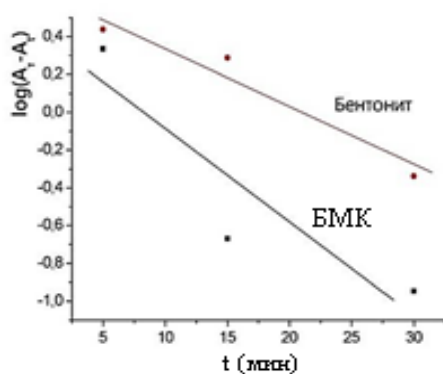
1-бентонит, 298 К; 2- 298К; 3- 303К; 4- 310К

Сурет 64 – Казкаинның БМК-дегі әртүрлі температурадағы адсорбциясының кинетикалық қисықтары

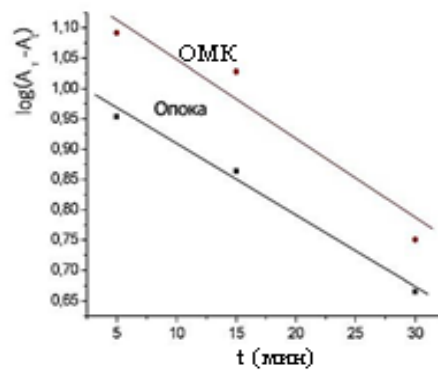


1-опока, 298 К; 2- 298К; 3- 303К; 4- 310К

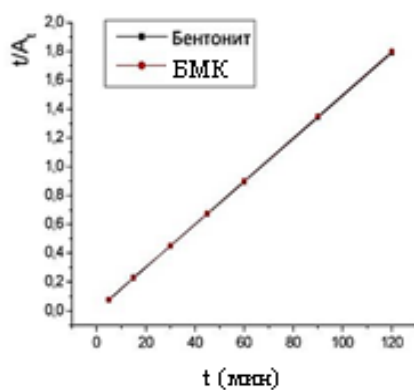
Сурет 65 – Казкаинның ОМК-дегі әртүрлі температурадағы адсорбциясының кинетикалық қисықтары



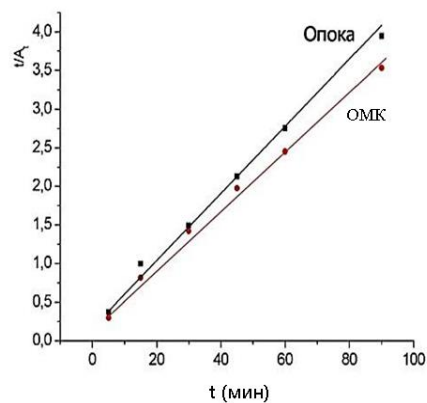
(а)



(ә)



(б)



(в)

а, ә - біріншілік; б, в - екіншілік

Сурет 66 – Казкаинның саз және саз–магнетит композиттерінде адсорбция кинетикасын бірінші және екінші реттілік үлгілерде модельдеу

Кесте 13 – Казкаинның саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының кинетикалық параметрлері

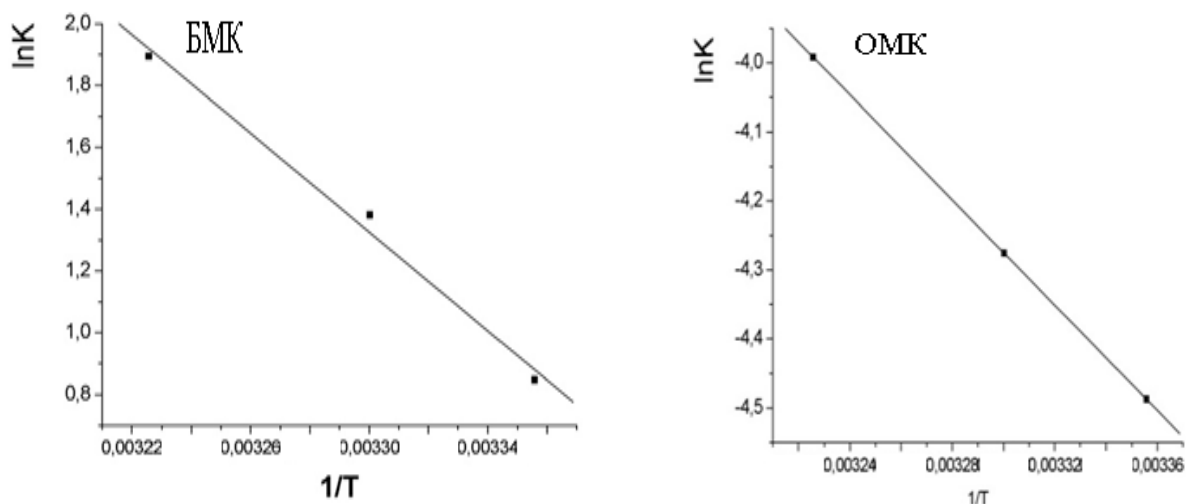
Сорбент	Бірінші реттілік кинетикалық режимі			Екінші реттілік кинетикалық режимі		
	$A_T$ , мг / г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$A_T$ , мг / г	$k_2$ , г·мин/мг	$R^2$
Бентонит	4,58	0,07	0,98	67,29	0,06	1,00
БМК	2,42	0,11	0,91	66,71	0,05	1,00
Опока	10,52	0,03	0,99	25,76	0,01	0,99
ОМК	15,49	0,03	0,97	24,32	0,01	1,00

Адсорбциялық үрдіс екі кинетикалық модельдер арқылы зерттелінді (99 б., сурет 66). 13–кестеде екі композиттің сызықтық регрессиялық талдаудан алынған бірінші және екінші реттілік кинетикалық тұрақтылары келтірілген. Казкаинның адсорбциясының кинетикалық үлгісі үшін екі реттілікте де жоғары корреляциялық коэффициенттер алынды. Дегенмен, теориялық  $A_T$  мәндері эксперименттік деректермен жақсы үйлеседі, бұл адсорбция үрдісі екінші реттілік кинетикаға сәйкес келетіндігін көрсетеді. Ленгмюрдің адсорбция моделі мәліметтеріне жақын мәндерін береді, бұл жайт, казкаин мен адсорбент арасындағы электростатикалық әрекеттесулердің анықтаушы рөл атқаратындығын растайды.

Казкаин адсорбцияның кинетикалық параметрлері метилен көгі бояғышының магниттік хитозан композиттерінің бетінде [140, p.63] және магнетитпен модификацияланған монтмориллонит композитіндегі [132, p.28] адсорбция мәндеріне жақын екенін атап өткен жөн. Казкаин мен метилен көгінің ұқсастығы олардың молекулаларында амин топтарының болуы және құрылымының күрделілігі.

*Казкаинның саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикасы.* Казкаинның саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы әртүрлі температураларда зерттелінді (98 б., суреттер 64, 65), адсорбциялық изотермалары әртүрлі температуралардағы ұқсас және температураның артуымен казкаинның сорбциясы артады. Бұның негізгі себептері жоғарыда (МК сорбциясы) талқыланды. Адсорбцияның термодинамикалық параметрлері: Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ), энтальпия ( $\Delta H^0$ ) және энтропия ( $\Delta S^0$ ) өзгеру мәндері анықталды және 101–бет 14–кестеде берілген (101 б., сурет 67).

Температураның артуымен екі композитте де  $\Delta G$  мәндерінің теріс мәні көбейеді, яғни адсорбция үрдісінің өздігінен жүретінін көрсетеді. Бұл алынған эксперимент деректері темір оксидтерінде [116, p.289], құрамында темір бар минералдарда [127, с.192, 128, с.952] және магнетит нанобөлшектерінде [149, p.58] әртүрлі температурада адсорбциясының қабілеттігін бағалау мәліметтеріне сәйкес келеді. Температураның өсуімен  $\Delta G$ -дің теріс мәнінің өсуі адсорбент пен адсорбаттың байланысу күші артатындығын көрсетеді. Бұл мән БМК-те ОМК-мен салыстырғанда 2-4 есе жоғары.



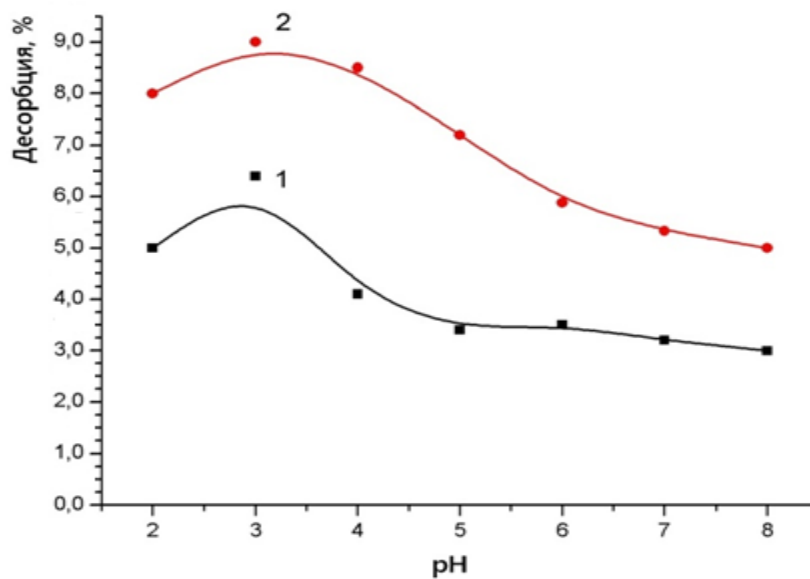
Сурет 67 – Казкаинның саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикалық өңделуі

Кесте 14 – Казкаинның саз-магнетит композиттеріндегі адсорбциясының термодинамикалық параметрлері

Сорбент	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль	$\Delta G^0$ , кДж/моль		
			298К	303К	310К
БМК	66,43	230,24	-20,97	-34,77	-48,79
ОМК	31,69	69,04	-10,28	-10,77	-11,11

Энтальпияның оң мәні адсорбция үрдісінің эндотермиялық екенін көрсетеді. Энтальпия мәнінің БМК-де 2 есе жоғары болуы казкаинның бентонит–магнетит композитіндегі адсорбциясы опока–магнетит композитіне қарағанда жақсы жүретіндігін көрсетеді. Энтальпияның мұндай өзгерістері силикатты адсорбенттерге тән. Казкаинның сорбция үрдісінде энтропия мәнінің БМК-ті ОМК-не қарағанда 3 еседен артық.  $\Delta S_0 > 0$  мәнінде жүйе ықтималдығы мол күйге ауысуға тырысады, сондықтан ондағы өз бетінше жүретін үрдістер ретсіздік артатын бағытқа қарай жүретіндігін көрсетеді. Кесте мәліметтеріне сәйкес, 298-310 К температура аралығында  $|\Delta H_0| < |T\Delta S_0|$  шарты орындалады. Бұл адсорбция үрдісі энтальпиялық емес, энтропиялық өзгерістермен анықталатындығын көрсетеді.

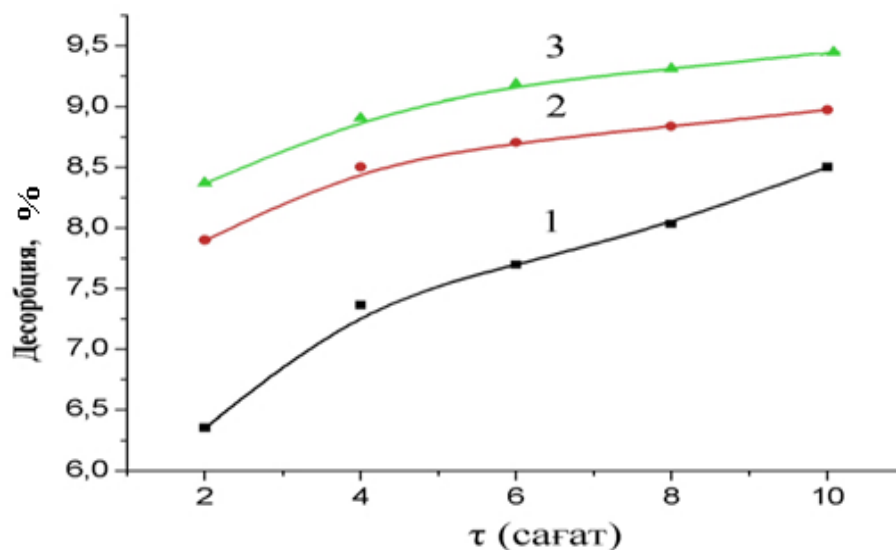
*Казкаинның саз–магнетит композиттерінен десорбциясы.* Дәрілік затты әдірісті жеткізу және белгіленген орында оның керекті мөлшерде ағзаға босап шығуын реттеу өзекті мәселе болып табылады. Сол себепті аталмыш сорбенттерден дәрілік заттардың десорбциясын қарастыру қажет. Казкаинның әртүрлі рН мәндерінде (2-8 аралығында) бір тәуліктен кейінгі десорбциясы зерттелді (102 б., сурет 68).



1-БМК; 2-ОМК;

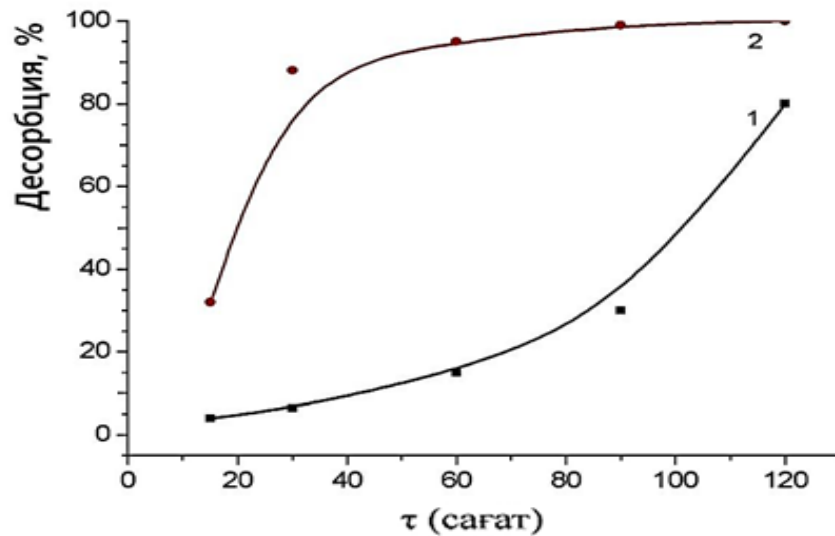
Сурет 68 – Казкаинның саз–магнетит композиттерінен десорбциясының рН-қа тәуелділігі.  $T = 298 \text{ K}$

68-суреттен көрініп тұрғандай, орта рН-ы 3-те десорбция жоғары болып табылады, бентонит–магнетит композитінде 6,4 %-ға, ал опока–магнетит композитінде 9 %-ға жетеді. Сонымен қатар рН ортасы 3-те 10 сағат бойы 298, 303, 310 К температураларда десорбция кинетикасы зерттелінді (сурет 69). Температураның жоғарылауымен десорбция біртіндеп жоғарылайды. 310 К температурасында десорбция мөлшері БМК-те 9,4 %-ды құрайды.



1- 298 К; 2- 303К; 3- 310 К

Сурет 69 – Казкаинның әртүрлі температурадағы бентонит–магнетит композитінен десорбция кинетикасы.  $\text{pH} = 4$



1-БМК; 2-ОМК

Сурет 70 – Казкаинның саз-магнетит композиттерінен десорбциясы.  
 $T = 310\text{K}$ .  $\text{pH} = 4$

Казкаинның саз–магнетит композитінен десорбциясы рН ортасы 4-те және ультрадыбысты ваннада ( $T = 310\text{ K}$ ) өткізілді. 2 сағат аралығындағы десорбция дәрежесі бентонит–магнетит композитінде алғашқы 15 минутта 7 %-ға, 30 минутта 10 %-ға көтеріліп, 2 сағатта 80 %-ға (сурет 70, қисық 1), ал опока–магнетит композитінде алғашқы 15 минутта 32 %-ға, 30 минутта 88 %-ға көтеріліп, 2 сағатта 97 %-ға жетеді (сурет 70, қисық 2). Мұндағы анықтаушы рөл ойнайтын фактор, әрине, ортаның қышқылдығы, ал температураның әсері диффузияны күшейтуде.

Сонымен, казкаинның бентонит–магнетит және опока–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы зерттелді. Казкаин сорбциясында тағы да жоғары белсенділікті бентонит негізінде алынған композит көрсетті. Опока негізінде алынған композиттегі сорбция бентонит негізінде алынған композитпен салыстырғанда бірнеше есе төмен, бірақ сорбция үрдісі жүрді. Ал магнетит пен вермикулит–магнетит композитінде адсорбцияның жүрмеуі казкаин мен олардың оң зарядтылығымен негізделеді.

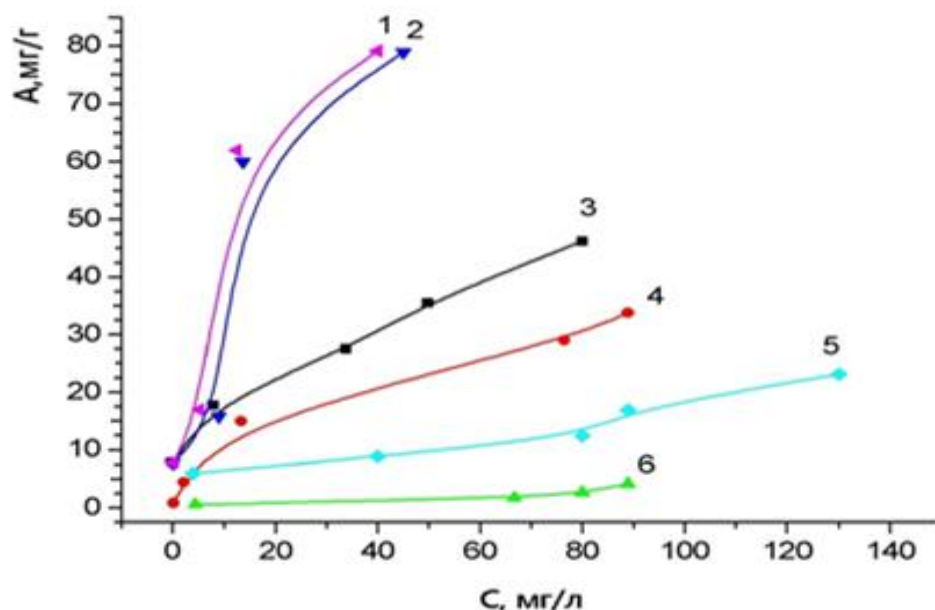
### 3.2.3 Тетрациклиннің саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы

Саз–магнетит композиттер сорбенттерінің кеуектілігі мен сорбциялық сыйымдылығының жоғары болуы олардың органикалық қосылыстарды сорбциялауға қабілеттігін көрсетеді [168, 169]. Сол себепті, тетрациклиннің синтезделген магнетит және саз–магнетит композиттерінде адсорбциялану қабілеттілігін бағалау қызығушылық туғызады.

Тетрациклин концентрациясы 0,00045-0,0045 моль / л ерітінділерден саз және саз–магнетит композиттерінде адсорбциясы анықталды (104 б., сурет 71).

Опока–магнетит жүйесінде тетрациклиннің жоғары концентрацияларында (0,0027-0,0045 моль / л) және магнетит, вермикулит–магнетит композиттерінде қоңыр түсті комплекс түзіліп, адсорбцияны анықтау мүмкін болмады (105 б., сурет 72). Саз және оның саз–композиттерінде сорбция изотермалары дөңес болып келеді, олар мономолекулалық адсорбцияға жатады. 105-беттегі 15-кесте бойынша тетрациклиннің жоғары концентрациясында адсорбция мөлшері бентонитте 79,11 мг / г (99 %), бентонит–магнетит композитінде 71,11 мг / г (89 %), опокада 46,39 мг / г (58 %) және опока–магнетит композитінде 46,22 мг / г (53 %). Саз–магнетит–полимер композиттерінде сорбция өте нәшар жүреді, олар бентонит–магнетит–ПАҚ композитінде 24,11 мг / г (29,1 %) және опока–магнетит–ПАҚ композитінде 4,2 мг / г-ды (7,2 %) құрады. Осы алынған мәндер бойынша салыстырмалы А мәндерінің стандартты ауытқуы 0,81 %-ды құрайды (Сенімді интервалы ОМК үшін  $46,22 \pm 0,71$  мг/г).

Эксперимент мәліметтері бойынша бентонит негізінде алынған композиттің сорбциялық қабілеті опока негізінде алынған композитпен салыстырғанда анағұрлым жоғары. ПАҚ-пен тұрақтандырылған композиттердегі тетрациклин сорбциясының төмен болуы тетрациклинмен байланысатын FeO топтарының синтез барысында ПАҚ-пен байланысқанынан болуы мүмкін.



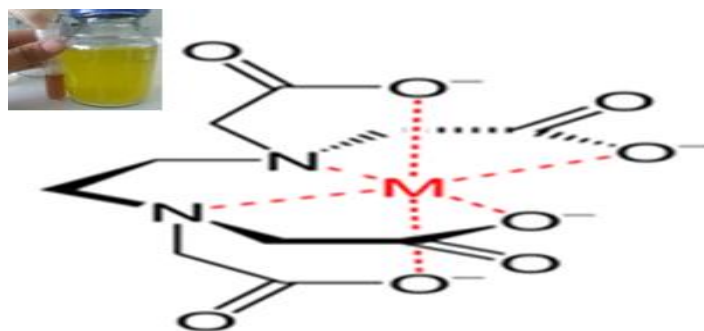
1- бентонит; 2-БМК; 3- опока; 4- ОМК; 5-БМК-ПАҚ; 6-ОМК-ПАҚ

Сурет 71 – Тетрациклиннің саз және саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция изотермалары. T = 298K

[168] мәліметтермен салыстыра отырып, магнетит нанобөлшектеріндегі тетрациклиннің адсорбциясы тетрациклиннің амин, гидроксо-, кето- және карбоксил-топтары мен магнетит бетіндегі темір мен гидроксил топтары



арасында күрделі реакциялар жүруі магнетит бетінде хелат кешендері (қоңыр түс) түзілумен іске асады деп болжауға болады (сурет 72).



Сурет 72 – Тетрациклиннің металл иондарымен хелаттық комплекс түзу сызбанұсқасы

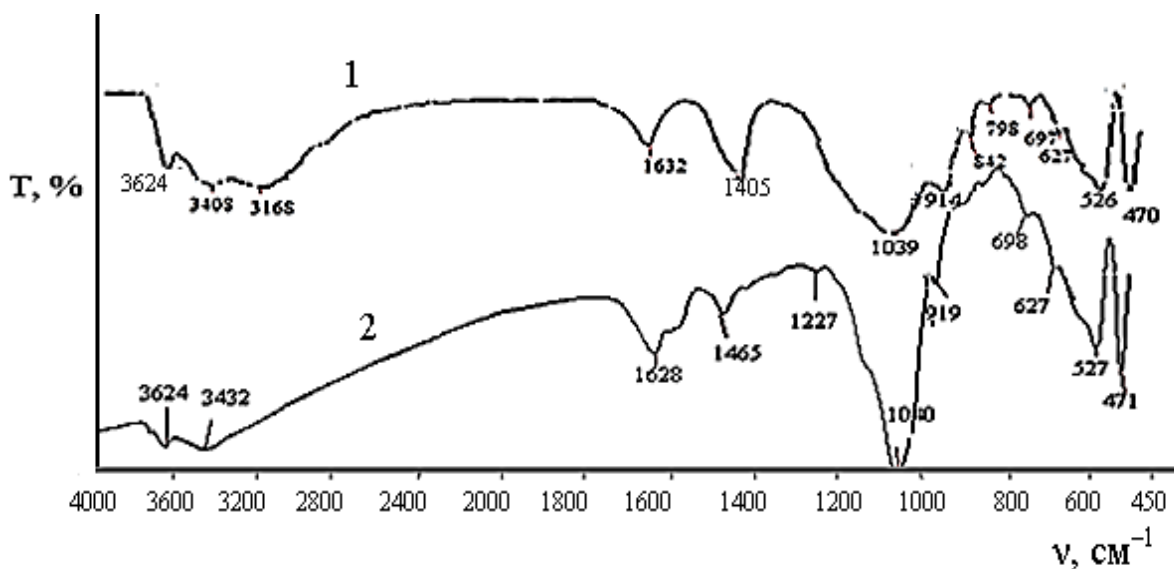
Бұл комплекс координациялық қанықпаған  $Fe^{3+}$  иондары мен тетрациклин молекуласының фенолды–карбонилді бөлігі арасында пайда болуы мүмкін. ВМК-де бұндай комплекстің пайда болуы минерал құрамында темір мөлшері 45,3 %-ды құрайтындығынан (49 б., кесте 1), яғни ондағы  $Fe^{3+}$  иондарының үлесі басқа саздармен салыстырғанда 2 есе жоғары. Сонымен қатар магнетитпен қанығу мөлшері де жоғары (40 %). Магнетитте комплекстің түзілуі оның темір ионарынан тұратындықтан (100 %) (49 б., кесте 1). Ал казкаиинның металдармен бұндай комплекс түзбеуінің себебі, көмplex түзуші электрон жұбы хлорсутек байланысына кеткендіктен бұндағы азот атомы төртіншілік күйде болады. Магнетиттің бетін кремний оксиді, кейбір саздар және полимерлермен қаптау бұндай координациялық комплекстің түзілуін тежейді.

Кесте 15 – Тетрациклинді саздармен және магниттік сорбенттермен бөліп алу нәтижелері

№	Сорбент	$A_{\infty}$ , мг / г	R, %
1	Бентонит	79,1	99,1
2	ВМК	71,2	89,1
3	Опока	46,4	58,0
4	ОМК	46,2	53,2
5	ВМК/ПАҚ	24,1	29,1
6	ОМК/ПАҚ	4,2	7,2

*Тетрациклиннің ВМК-мен әрекеттесуін ИҚ–спектроскопия әдісімен зерттеу.* Тетрациклин адсорбциясынан кейінгі түсірілген ИҚ–спектрі 106–бет 73–суреттің 2-спектрінде көрсетілген. ИҚ-спектрден көрініп тұрғандай, бентонит–магнетит композитінің бетіндегі О–Н–байланыстарына тән  $3624\text{ см}^{-1}$ ,  $3408\text{ см}^{-1}$ -дегі жұтылу жолақтарының қарқындылығы төмендейді. ВМК-нің  $1405\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–O байланысына тән жұтылу жолағы жойылып, оның орнына  $1465\text{ см}^{-1}$  және  $1227\text{ см}^{-1}$ -де пәрмендігі өте төмен екі жұтылу жолақтары пайда

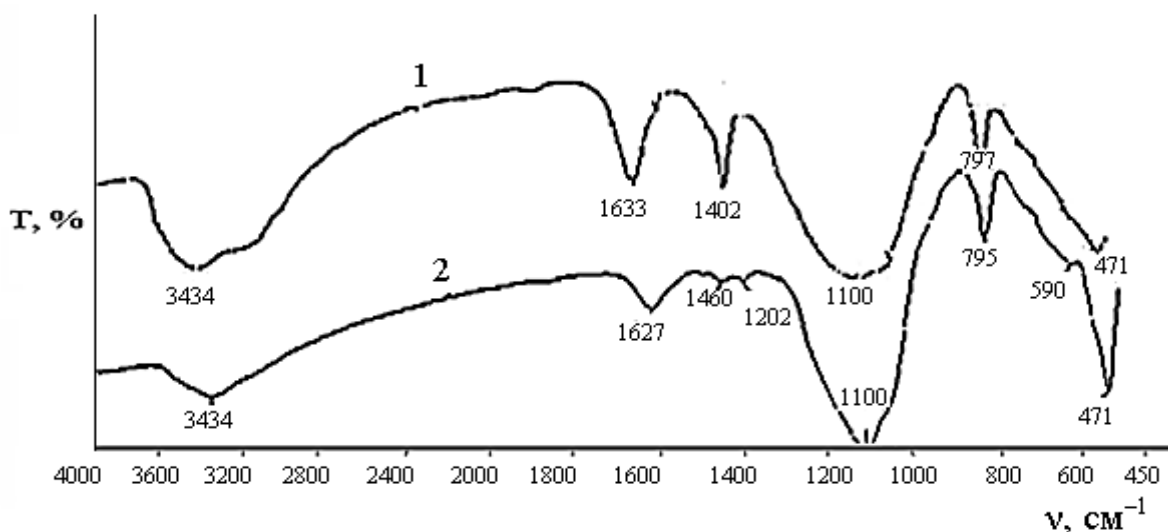
болады, олар тетрациклинге тән (136 б., қосымша Б, 2 б) С=C байланысты аромат сақинасын және амин топтарын көрсетеді [153, с.378, 162, 163]. Сонымен қатар пәрменділігі төмен жұтылу жолағының бірнешесі жойылады. Бұл мәліметтер сорбция үрдісінің жүргенін көрсетеді. Бұдан тетрациклиннің БМК-даға адсорбциясы оның амин топтары мен композиттегі темір иондарының комплекс түзуі байланысуы немесе сутектік байланыстар арқылы іске асатындығын болжауға болады.



Сурет 73 – БМК-нің тетрациклин адсорбцияға дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

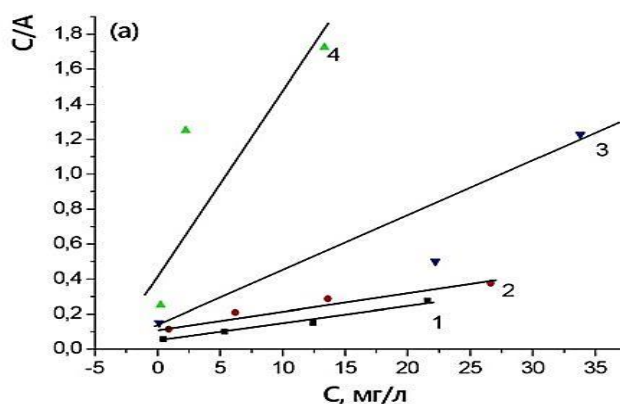
*Тетрациклиннің ОМК-мен әрекеттесуін ИҚ-спектроскопия әдісімен зерттеу.* Тетрациклин адсорбциясынан кейінгі түсірілген опока–магнетит композитінің ИҚ-спектрінде (107 б., сурет 74) композит бетінде адсорбцияланған судың ОН–топтарына тән жұтылу жолақтарының  $3434\text{ см}^{-1}$  қарқындылығы 2 есе төмендейді.  $1402\text{ см}^{-1}$ -дегі Fe–O байланысына тән жұтылу жолағы жойылған, ал жаңа пайда болған  $1460\text{ см}^{-1}$ -дегі жұтылу жолағы аромат сақинасын көрсетеді.  $1202\text{ см}^{-1}$ -дегі тербеліс жолағы амин топтарына тән [153, с.236, 163]. Бұл мәліметтер сорбция үрдісінің жүргенін көрсетеді. Сонымен қатар Si–OH –топтарға тән  $1100\text{ см}^{-1}$ -дегі жолақ сүйірлене түседі, бірақ қарқындылығы соншалықты өзгермейді.

Бұдан тетрациклиннің опока–магнетит композитімен метал иондарымен комплекс түзу және FeO топарымен электростатикалық тартылыс арқылы байланысуы мүмкін деп болжауға болады.



Сурет 74 – ОМК-нің тетрациклиннің адсорбциясына дейінгі (1) және кейінгі (2) ИҚ-спектрлері

Тетрациклиннің адсорбциясын Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңдеу. Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша анықталған (сурет 75, кесте 16) максималды адсорбциялық мәндері бентонитте 94,78 мг / г, опокада 52,63 мг / г, бентонит–магнетитте 93,5 мг / г және опока–магнетит композитінде 46,16 мг / г -ке тең. Тетрациклин адсорбциясы бойынша саздардың адсорбциялық константасы саздардың композиттеріне қарағанда жоғары. Саз және саз–магнетит композиттерінің бетіндегі максималды адсорбция мәндеріде саздарда композитіне қарағанда сәл жоғары ПАҚ-пен композиттерді тұрақтандыру тетрациклиннің адсорбция мөлшерін айтарлықтай төмендетеді, тетрациклин молекуланың көлемі жағынан үлкен және теріс зарядты болғандықтан ПАҚ-пен байланыспай тек композиттегі FeO-мен ғана байланысуы мүмкін.



1-бентонит; 2- БМК; 3-опока; 4-ОМК

Сурет 75 – Ленгмюр сызықтық теңдеуі бойынша тетрациклиннің адсорбциясын модельдеу

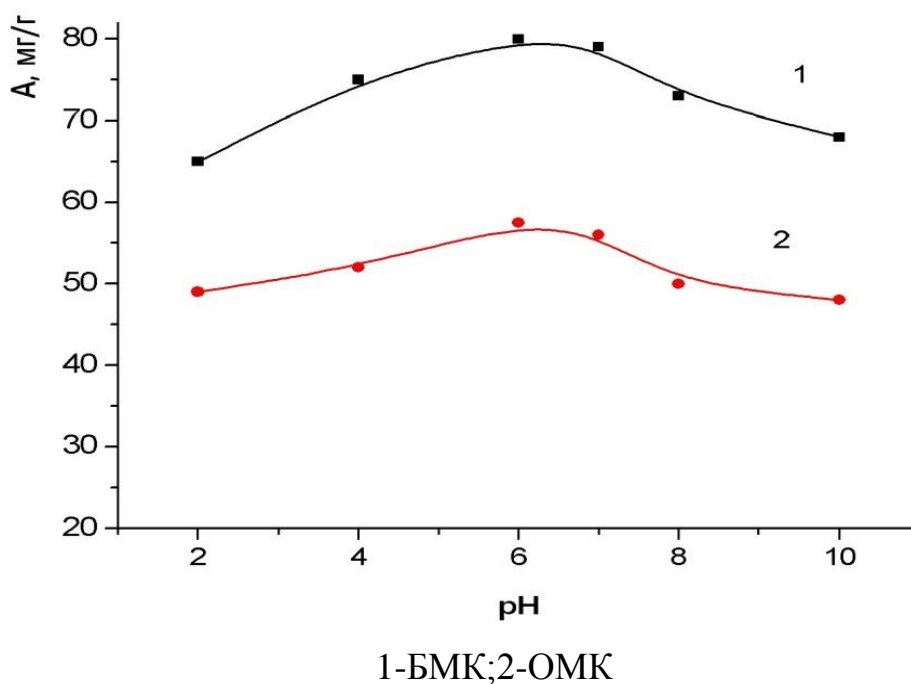
Кесте 16 – Тетрациклиннің адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих моделі бойынша есептелген адсорбция параметрлері

Сорбент	Ленгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	$A_{\infty}$ мг / г	K л/мг	$R^2$	K мг / г	1/n	$R^2$
Бентонит	94,79	0,15	0,98	10,65	0,51	0,94
БМК	93,50	0,12	0,94	7,19	0,63	0,95
БМК/ПАҚ	26,32	0,02	0,90	4,92	0,60	0,88
Опока	52,63	0,10	0,92	13,80	0,21	0,92
ОМК	46,16	0,05	0,88	2,24	0,58	0,98
ОМК/ПАҚ	6,02	0,01	0,89	0,28	0,53	0,87

Ленгмюр моделі бойынша тетрациклиннің бентонит–магнетит композитіндегі адсорбциясын опока–магнетит композитімен салыстырғанда 2 есе жоғары болады, сонымен қатар екеуі де тетрациклиннің жақсы сорбенттері бола алатыны көрсетілді.

Фрейндлих бойынша адсорбенттің сыйымдылығы K мәні саздарда жоғары, ал  $1/n$  тұрақтысы  $0,2 < 1/n \leq 0,63$  аралығында болады, адсорбция саздарда оңай, композиттерінде кейбір қиындықтарымен жүретіні көрсетілді.

*Тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясына рН-тың әсері.* Тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі сорбциясына сутектік көрсеткіштің әсері зерттелінді (сурет 76).



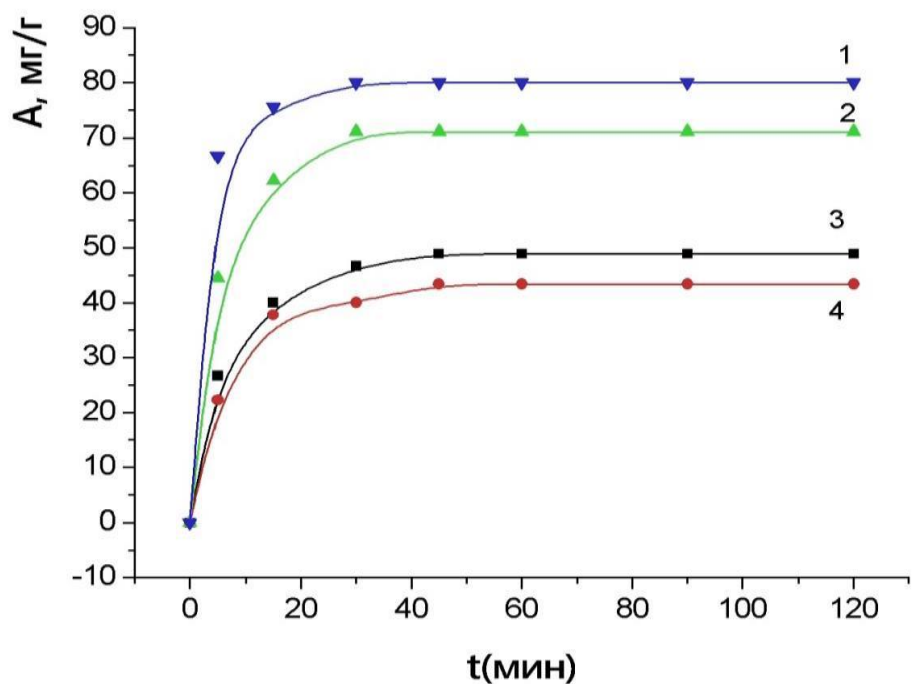
Сурет 76 – Тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі сорбциясына әртүрлі рН-тың әсері

Тетрациклиннің құрамында негіз және қышқыл топтардың болуына байланысты оның молекулалары амфотерлік қасиет көрсетеді. рН-қа байланысты ерітіндіде үш формада болады, олар: катионды ( $\text{pH} < 3,2$ ), анионды ( $\text{pH} > 7,78$ ) және цвиттерионды ( $3,2 < \text{pH} < 7,78$ ). Тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция мөлшерлері 76–сурет бойынша қышқылдық және негіздік ортаның артуы адсорбция мөлшерін азайтады, рН мәні 6-да тетрациклиннің сорбциясы БМК-де 95 %-ға, ал ОМК-де 66 %-ға көтеріліп максималды мәніне жетеді. рН-тың төменгі және жоғарғы мәндерінде сорбция төмендейді, бұның негізгі себебі тетрациклиннің амфотерлік қасиеті.

[139, с.1152, 170] жұмыстар авторларының полистиролмен тұрақтандырылған магнетит композиттеріндегі тетрациклиннің сорбция мәні 90 %-дан 10 %-ға төмендеген, бұл алынған сорбентінің тұрақсыздығын көрсетеді. Ал бұл жұмыста тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы орта рН-ы өзгергенде 6-7 % мөлшерінде ауытқуы тағы да композиттердің тұрақтылығын дәлелдейді. Бұл нәтижелерден тетрациклиннің адсорбциясында тек электростатикалық әрекеттесулер емес, олармен қатар координациялық комплекс түзу мен сутектік байланыстар орын алатындығын қорытындылауға болады.

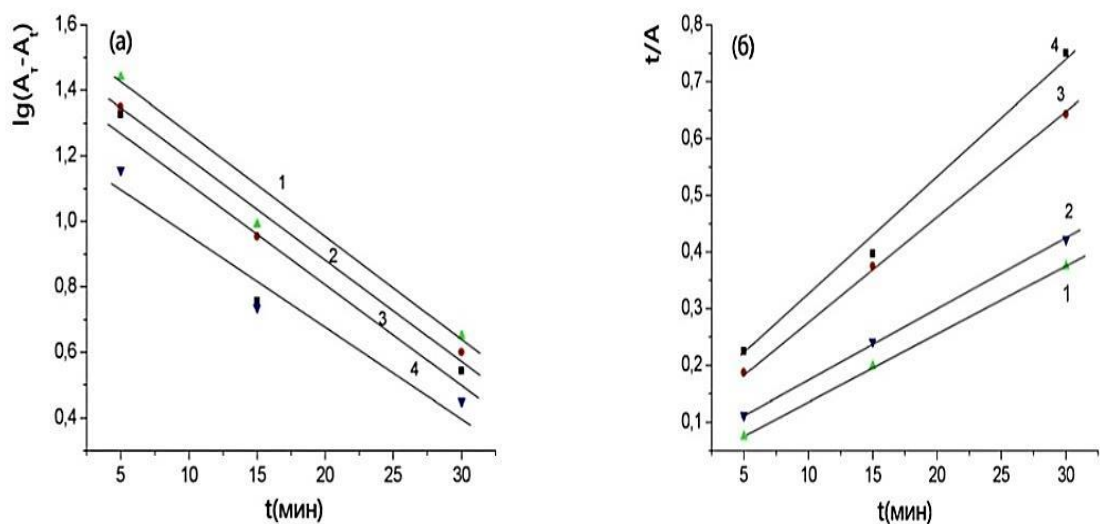
*Тетрациклиннің саз–магнетит композиттеріндегі адсорбция кинетикасы.* Адсорбцияның кинетикасын зерттеу сорбент – дәрілік жүйеде сорбциялық тепе–теңдік уақытын анықтауға мүмкіндік береді (110 б., сурет 77). Осылайша, сорбцияның алғашқы 5 минутында тетрациклиннің көпшілігі сорбент фазасына (ОМК-де 25 % және БМК 50 %) ауысады және сорбцияның 30 минутында қалпына келу деңгейі опока–магнетитте 45 %, ал бентонит–магнетит композитінде 80 % жетеді және сол уақытта изотермалар адсорбцияның жоғары жылдамдығын көрсететін платоға жетеді. Сорбциялық тепе-теңдікке жету уақыты БМК-де 15-30 минутта, ал ОМК-де 30-45 минут. Бұл жағдай жүйеде тепе–теңдік орнатуын және сорбенттің қанығуына сәйкес. Алайда зерттелген заттардың сорбция жылдамдығы өте жоғары, бұл физикалық адсорбцияның жүруін көрсетеді. Алынған тәуелділіктерді талдай отырып, тетрациклин сорбциясы жылдам жүреді деп қорытынды жасауға болады.

Кинетикалық модельдер бойынша (110 б., сурет 78, кесте 17)  $A_T$  мәндері екінші реттілік кинетика бойынша бентонитте 83,47 мг / г, опокада 54,94 мг / г, бентонит–магнетит композитте 81,32 мг / г және опока–магнетит композитінде 47,17 мг / г көрсетті. Ал жылдамдық константасы ( $k_2$ ) бентонитте оның композитінде қарағанда 3 есе жоғары, ал опокада оның композитіне қарағанда сәл төмен және теориялық  $A_T$  мәндері эксперименттік деректермен жақсы үйлеседі, бұл адсорбция үрдісі де екінші реттілік кинетикаға сәйкес келеді.



1-бентонит; 2-БМК; 3-опока; 4-ОМК

Сурет 77 – Тетрациклиннің саз және саздардың магниттік композиттеріндегі адсорбция кинетикасы



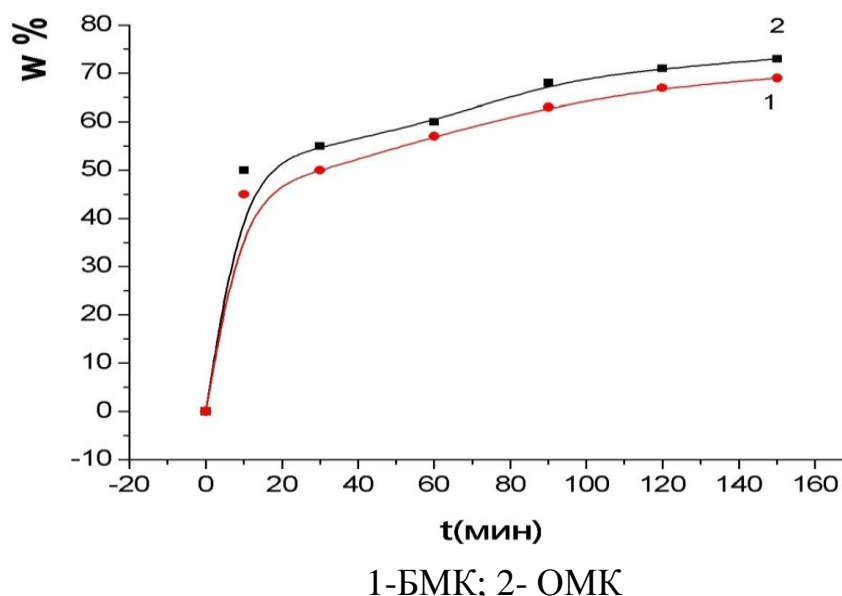
а) бірінші реттілік; б) екінші реттілік; 1 - бентонит; 2 - БМК; 3 - опока; 4 - ОМК

Сурет 78 – Тетрациклиннің саз және саздардың магниттік композиттеріндегі адсорбция кинетикасын бірінші және екінші реттілік үлгілерде модельдеу

Кесте 17 – Тетрациклиннің саз және саздардың магниттік композиттеріндегі адсорбциясының кинетикалық параметрлері

Сорбент	Бірінші реттілік кинетикалық режимі			Екінші реттілік кинетикалық режимі		
	$A_T$ , мг / г	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$A_T$ , мг / г	$k_2$ , Г·мин/мг	$R^2$
Бентонит	25,41	9,34	0,98	83,47	0,01	1,00
БМК	63,22	7,23	0,97	81,32	0,003	1,00
Опока	34,99	11,13	0,98	54,94	0,003	1,00
ОМК	23,80	14,47	0,93	47,17	0,004	0,98

*Тетрациклиннің саз–магнетит композиттерінен десорбциясы.*  
 Қосылыстардың топтық концентрациясы әдісін дамытудағы маңызды қадам – аналитикалық заттардың сандық десорбциясы үшін элюентті қарастыру. Ал тетрациклин адсорбциясында қышқыл не негіздік ерітінділерде десорбция үрдісі жүрмейді (сурет 79). Тетрациклиннің десорбция жағдайын таңдаған кезде [170] жұмыста ацетонитрил, метанол және ацетонитрилдің метанолмен қоспасы (1:1) элюенттер ретінде пайдаланған. Ал бұл жұмыста десорбция үрдісі ацетонитрил арқылы ультрадыбысты ваннада 310 К температурада (20 мл) жүргізілді. 79–суретте көрсетілгендей, тетрациклиннің десорбциясы алғашқы 10 минутта композиттерде 40-50 %-ға дейін десорбцияланады, жалпы десорбция 150 минутта бентонит–магнетитте 68 % және опока–магнетит композитінде 73 %-ды көрсетті. Бұл алынған мәліметтер сорбенттерді өндіріс үшін қайта пайдалану мүмкіндігін көрсетеді.



Сурет 79 – Тетрациклиннің саз-магнетит композиттерінен десорбциясы.  
 T = 310 К

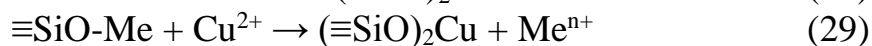
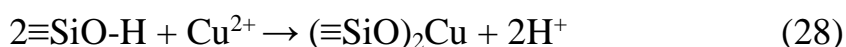
Тетрациклиннің саз және саз–магнетит композиттеріндегі сорбциясын толықтай зерттеулер арқылы оның адсорбциясы бентонит негізінде алынған композитте өте жоғары деңгейде жүретіндігі көрсетілді. Адсорбция барысында БМК жоғары белсенділікті көрсетті. Опока негізінде алынған композиттің тетрациклин сорбциясындағы белсендігі бентонит негізінде алынған композиттермен салыстырғанда шамамен екі есе төмен. БМК бетінде тетрациклин адсорбциясын бағалау мүмкін болмады.

### 3.2.4 Cu (II) иондарының саз–магнетит композиттеріндегі адсорбциясы

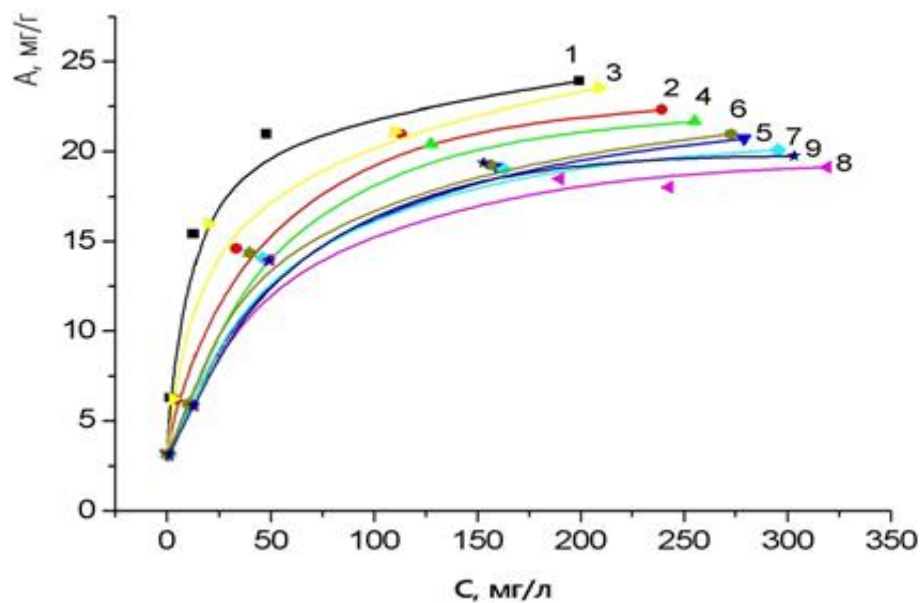
Магнетит және саз–магнетит композиттерін өндірістік ағынды суларды ауыр металл иондарынан тазартуға қолдану мүмкінділігі Cu (II) иондарымен зерттелді (113 б., сурет 80, 81).

Мыс сульфатының (0,0005-0,005 моль / л) әртүрлі концентрациясында адсорбция жүргізілді. Cu (II) иондарының магниттік сорбенттердегі адсорбция изотермаларын талдайтын болсақ, саз және саз–магнетит композиттерінің қисықтары дөңес (сурет 80), бұндай изотермалар жоғарыда (МК адсорбциясы) толықтай талқыланған және олар мономолекулалық адсорбцияға сәйкес. Cu (II) иондарының жоғары концентрациясындағы адсорбция мөлшерлері (113 б., кесте 18) бентонитте 9,5 мг / г (75,0 %), бентонит–магнетитте 8,9 мг / г (70,1 %), бентонит–магнетит–ПАҚ-да 9,4 (73,8 %), осындай заңдылық опока мен вермикулит–магнетит композиттерінде сақталады: опокада 8,64 мг / г (68,2 %), опока–магнетитте 8,26 мг / г (65,2 %), опока–магнетит–ПАҚ-да 8,4 мг / г (65,8 %); вермикулитте 8,01 мг / г (63,1 %), вермикулит–магнетитте 7,62 мг / г (60,1 %), вермикулит–магнетитте–ПАҚ-де 7,9 мг / г (62,2 %), магнетитте 3,81 мг / г (30,3 %) және магнетитте–ПАҚ 5,6 мг / г (44,1 %) мәндерін көрсетеді (сурет 81). Осы алынған мәндер бойынша салыстырмалы стандартты ауытқуы 0,77 %-ды құрады (сенімді интервалы БМК үшін  $8,9 \pm 0,13$ ).

Бұл мәліметтерден оң зарядты Cu (II) иондарының теріс зарядты саз минералдарда жақсы адсорбцияланатынын байқауға болады. Адсорбциялық беттің теріс мәніне қарай ығысқан сайын адсорбция мөлшері артады. Саз–магнетит композиттеріндегі ауыр металдардың сорбциясы екі негізгі әрекеттесулерден тұрады: SiOH–топтар бойынша ион алмасу механизмі және минералдың беттік гидроксо–топтарымен хелат комплекстерінің түзілуі [143, p.605]. Магнетит композиттерді ПАҚ-пен тұрақтандыру ауыр металл иондарының сорбциясына оң әсерін тигізеді, адсорбция мөлшерін 2-10 %-ға артады. Адсорбция үрдісінің өсуі, әрине, беттің –COOH тотарымен байланысып, Cu<sup>2+</sup>–иондарымен ион алмасу реакциясы бойынша әрекеттесуімен байланысты. Магнетит саз–композиттерінде Cu<sup>2+</sup> иондарының адсорбциясы ион алмасуы арқылы жүруі мүмкін [143, p.605, 171]:

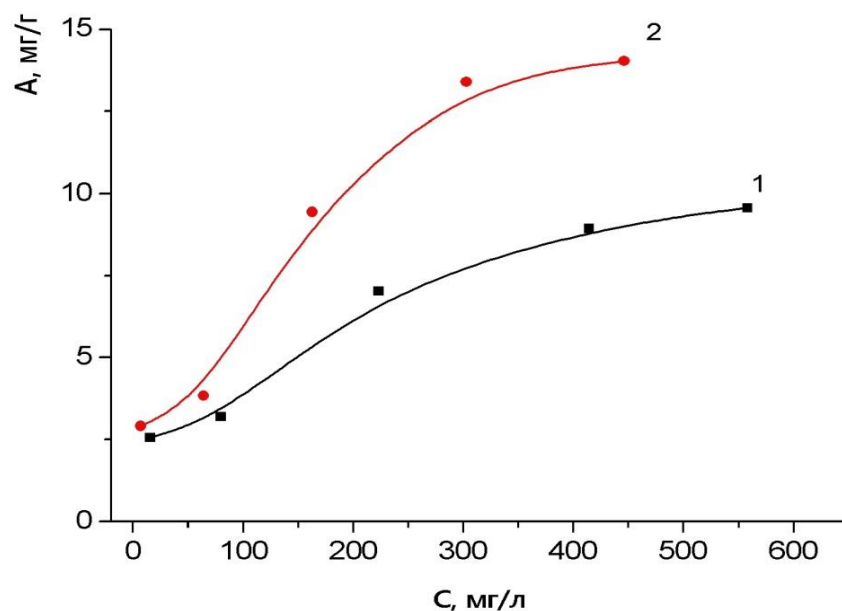






1-бентонит; 2-БМК; 3- БМК/ПАҚ; 4- опока; 5- ОМК; 6-ОМК/ПАҚ; 7- вермикулит; 8-ВМК; 9-ВМК/ПАҚ

Сурет 80 – Cu (II) иондарының саз және магниттік сорбенттердегі адсорбция изотермалары. T = 298 К



1- магнетит; 2- магнетит/ПАҚ

Сурет 81 – Cu (II) иондарының саз және магниттік сорбенттердегі адсорбция изотермалары. T = 298 К

Кесте 18 –  $\text{Cu}^{2+}$  -иондарын саз және магниттік сорбенттермен бөліп алу нәтижелері

№	Сорбент	$A_{\infty}$ , мг / г	R, %
1	Бентонит	9,50	75,0
2	БМК	8,90	70,0
3	БМК/ПАҚ	9,40	73,8
4	Опока	8,64	68,0
5	ОМК	8,26	65,0
6	ОМК/ПАҚ	8,40	65,8
7	Вермикулит	8,01	63,1
8	ВМК	7,62	60,1
9	ВМК/ПАҚ	7,90	62,2
10	Магнетит	3,81	30,3
11	Магнетит/ПАҚ	5,60	44,1

*Cu (II) иондары адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих модельдері бойынша өңделуі.*  $\text{Cu (II)}$  иондарының адсорбция нәтижелерін Ленгмюр және Фрейндлих бойынша өңделді (19–кесте), Ленгмюр бойынша есептелген  $\text{Cu (II)}$  иондарының максималды адсорбциясы магнетит бетінде 6,24 мг / г, магнетит–полиакрил қышқылында 7,48 мг / г, бентонит 12,1 мг / г, бентонит–магнетит композитінде 10,2 мг / г, магнетит–бентонит–ПАҚ 10,7 мг / г, дәл осындай заңдылық опока мен вермикулит композит жүйесінде табылған.

Кесте 19 –  $\text{Cu (II)}$  иондарының адсорбциясының Ленгмюр және Фрейндлих моделі бойынша есептелген адсорбция параметрлері

Сорбент	Ленгмюр бойынша			Фрейндлих бойынша		
	$A_{\infty}$ мг / г	K л/мг	$R^2$	K мг / г	1/n	$R^2$
Бентонит	12,10	0,31	0,99	5,52	0,44	0,94
БМК	10,20	0,24	0,99	6,15	0,39	0,93
БМК/ПАҚ	10,70	0,29	0,99	1,25	0,06	0,96
Опока	9,88	0,14	0,99	4,55	0,28	0,95
ОМК	9,45	0,12	0,99	4,5	0,27	0,95
ОМК/ПАҚ	9,83	0,12	0,99	2,55	0,38	0,98
Вермикулит	9,36	0,02	0,99	3,07	0,24	0,99
ВМК	8,68	0,02	0,99	3,03	0,23	0,89
ВМК/ПАҚ	9,12	0,02	0,99	3,69	0,24	0,99
Магнетит	6,24	0,02	0,98	0,45	0,72	0,95
Магнетит/ПАҚ	7,48	0,09	0,93	0,56	0,45	0,93

Адсорбциялық тепе–теңдіктің константалары саздарда оның композиттермен салыстырғанда жоғары, полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған композиттерде саз–магнетит композитіне қарағанда жоғары. Бұл нәтижелер [151, Р.7, 172,173] жұмыстар авторларының магнетит және оның композиттерінің алған сорбция мәліметтеріне жақын, бірақ олар төмендеу концентрацияда жұмыс жасағандықтан, олардың максималды адсорбция мәні төмен болған. Фрейндлих бойынша адсорбция қарқындылығын көрсететін тепе–теңдік тұрақтысы  $1/n$  мәні бойынша тек магнетитте ғана  $0,5 < 1/n \leq 1$  аралығында жатыр, бұл сорбцияның кейбір қиындықтары бар екенін көрсетеді,  $0,1 < 1/n \leq 0,5$  шарты саз және оның композиттерінде  $\text{Cu (II)}$  иондарының адсорбция үрдісінің оңай жүретіндігін және жақсы үйлесімдіктің болатынын көрсетеді [175, 176].

$\text{Cu (II)}$  иондарының адсорбция нәтижелері эксперименттік және Лэнгмюр моделі арқылы алынған мәліметтер үш композитте де сорбциялық қабілет жоғары екенін көрсетті және айқын басымдылықты тағы да БМК-ті көрсетті.

Сонымен, зертеу міндеттері толығымен орындалды. Монтмориллонит қатарындағы саздар: бентонит, опока және вермикулит қабатаралық кеңістіктігіне магнетит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) нанобөлшектерін енгізу арқылы саз-магнетит композиттері синтезделіп, олардың құрамындағы магнетиттің оңтайлы мөлшері табылды. Саз-магнетит композиттерінде магнетит нанобөлшектерінің силикаттық минералдармен өзара әрекеттесу механизмі анықталып, магнетит бөлшектері мен силикат иондары арасындағы электростатикалық тартылыс күштерінің анықтаушы рөлі көрсетілді. Алынған магниттік композиттер химиялық құрамы, фазалық күйі, бөлшектерінің өлшемдері, беттік заряды және магниттік қасиеттері бойынша толық сипатталды.

Саз–магнетит композиттерінің адсорбциялық қабілеттері модельдік жүйе – метилен көгі, дәрілік заттар казкаин және тетрациклин,  $\text{Cu}^{2+}$  иондары бойынша бағаланып, адсорбциялық үрдісті оңтайландыру үшін мәліметтер Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері шеңберінде өңделді. Адсорбциялық үрдістің термодинамикасы мен кинетикасы зерттелді. Адсорбцияның Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ), энтальпиясы ( $\Delta H^0$ ) және энтропиясы ( $\Delta S^0$ ) өзгеру мәндері бойынша бентонит пен опокада бұл үрдіс эндотермиялық, ал вермикулитте – экзотермиялық екендігі көрсетілді және бұл айырмашылық саздардың химиялық құрамы мен құрылымындағы ерекшеліктермен негізделді. Кинетикалық зерттеулер саз-магнетит композиттері бетіндегі адсорбция үрдісі екінші реттілікке жататындығын көрсетті, яғни бұл үрдісте композиттің де, адсорбаттың да мөлшері маңызды рөл атқарады.

## Қорытынды

1. Эльмор әдісімен бентонит, опока және вермикулит саздарының катысында магнетит бөлшектері синтезделіп, саз–магнетит композиттері алынды. Магнетит бөлшектерінің саздардың құрылымына енгендігі ТЭМ әдісімен композиттердің сәуле дифракциясына қабілеттігімен негізделді. Рентгенфлюоресценттік талдау нәтижелері бойынша бастапқы бентонит, опока және вермикулит құрамында Fe үлесі 18,22 %, 20,53 % және 45,30 %; Si үлесі 51,40 %, 58,48 % және 9,30 % құрайды, ал осы минералдардың магниттік композиттерінде Fe үлесі 4-2 есе көбейіп, Si үлесі 5-2 есе азаяды. Бұл өзгерістер қарқындылығы бентонит, опока және вермикулит қатарында азаяды және композиттер түзілуін растайды;

2. ИҚ–спектроскопия әдісімен бентонит, опока және вермикулит минералдарынан саз-магнетит композиттеріне өткенде ұқсас өзгерістер болатындығы көрсетілді. 1405 см<sup>-1</sup>-дегі көрнекі шың Fe–O байланысының деформациялық тербелісіне жатады және FeO тобының саз құрылымына енгенін көрсетеді. Ал силикаттарға тән 1039-1100 см<sup>-1</sup> аралығындағы Si–O–Si байланыстарының деформациялық тербелістерінің, 698 см<sup>-1</sup> және 630 см<sup>-1</sup>-дегі Si–O және Al–O байланыстарының шағын шыңдарының бәсеңдеуі мен ығысуы силикат иондарының магнетитпен әрекеттесуін дәлелдейді;

3. Рентгенфазалық талдау әдісімен бентонит, опока және вермикулиттің құрылымына магнетит бөлшектерінің енуі композиттердің дифрактограммаларында оған тән шыңдардың пайда болуымен дәлелденді. Саздарда силикаттарға тән негізгі шыңдар 2θ бұрышының 19,8; 26,57 және 35,18 ° мәндерінде байқалса, магниттік композиттерде 2θ бұрышының 30,09; 35,47 және 74,22° мәндерінде жаңа шыңдар пайда болады. Ал базальдік рефлекстердің бентонитте азайып, опока мен вермикулитте үлкеюі бентонитте Na<sup>+</sup>–иондарының өлшемі кіші Fe<sup>3+</sup> иондарымен ауысуымен, магнетиттің саздардың парақша аралық кеңістігіне кіруімен қатар, онда агрегаттану мүмкіндігімен түсіндіріледі;

4. Zetasizer көмегімен композит түзілуі саздардың бөлшек бетінің теріс зарядын бейтараптайтындығы анықталды. Бентонит пен опока бетінде темір оксидімен әрекеттесу нәтижесінде электркінетикалық потенциалдардың мәндерінің терістігі азаятын болса, вермикулит бетінің ζ–потенциалының белгісі терістен оңға өзгереді. Бұндай өзгерістер саздың бастапқы химиялық құрамымен негізделеді: вермикулит құрамында Fe үлесі жоғары және сол себепті бастапқы ζ–потенциал мәні төмен, -13,2 мВ-қа тең. Композитте силикат иондарының FeO<sup>+</sup> иондарымен әрекеттесуі ζ–потенциалды +5,7 мВ-қа дейін жоғарылатады;

5. Динамикалық сәуле шашырату әдісімен саз-магнетит композиті түзілу нәтижесінде бентонит өлшемінің кішірейіп, ал опока мен вермикулит бөлшектерінің өсуі анықталды. Бұл өзгерістер композиттер түзілу барысында иондар алмасуы, саз минералдарының эксфолиациясы және ұсақ магнетит бөлшектері мен дисперстелген саз парақшаларының гетерокоагуляциясы

үрдістерінің жүретіндігін көрсетеді. ПАҚ қатысында композит бөлшектері өлшемдерінің 20-70 нм-ге өсуі олардың беттерінде жұқа полимерлік қабат түзілетіндігімен негізделеді;

6. Саз-магнетит композиттерінің магниттік қасиеттерін зерттеу тұрақты магниттік қабілет тек магнетитпен қаныққан композиттерде: БМК мен ОМК-де 32 % магнетит үлесінде, ал ВМК-де магнетит үлесі 40 % жағдайында болатындығын көрсетті.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  үлесі азайғанда магниттік қасиет тек сырттан берілген магниттік өрісте байқалатындығы анықталды;

7. Магниттік композиттердің адсорбциялық қабілеті метилен көгі бояуының, дәрілік заттар казкаи мен тетрациклиннің,  $\text{Cu}^{2+}$  иондары бойынша бағаланып, адсорбция мәліметтері Ленгмюр және Фрейндлих модельдері шеңберінде өңделді.  $A_\infty$  мәні бойынша композиттерді салыстыру бентонит–магнетит композитінің сорбциялық қабілеті басқа композиттерден едәуір жоғарылығын көрсетті. Максималды адсорбция МК бойынша 129,9 мг/г, казкаида - 74,7 мг/г, тетрациклинде - 93,5 мг/г және  $\text{Cu}$  (II) иондары бойынша 10,2 мг/г-ды құрайтыны анықталды.  $\text{Cu}$  (II) иондары мен органикалық заттардың  $A_\infty$  мәндеріндегі айырмашылық дәрілік заттар мен бояулардың адсорбциясында электростатикалық әрекеттесулермен қатар Н-байланыстар, гидрофобтық әрекеттесулер және донорлы-акцепторлық байланыстар болуымен негізделді;

8. Композиттер бетіндегі адсорбциялық үрдістердің термодинамикасы мен кинетикасы зерттелді. Адсорбцияның Гиббс энергиясы ( $\Delta G$ ), энтальпиясы ( $\Delta H^0$ ) және энтропиясының ( $\Delta S^0$ ) өзгеруі бойынша бентонит пен опокада бұл үрдіс эндотермиялық, ал вермикулитте экзотермиялық екендігі көрсетілді және бұл айырмашылық саздардың химиялық құрамы мен құрылымындағы ерекшеліктермен негізделді. Кинетикалық зерттеулер саз-магнетит композиттері бетіндегі адсорбция үрдісі екінші реттілікке жататындығын көрсетті, бұл үрдісте композиттің де, адсорбаттың да мөлшері маңызды рөл атқарады;

9. Саз-магнетит композиттерінде адсорбцияланған заттардың десорбциясын реттеу үшін ортаның рН-ын өзгерту ұсынылды. рН мәні төмендегенде адсорбцияланған метилен көгі мен дәрілік заттар молекулаларының босап шығуы саздың  $\equiv\text{SiOH}$  топтарының ортадағы  $\text{H}^+$  иондарының әсерінен  $\equiv\text{SiOH}_2^+$  топтарына айналуымен, яғни сутегі иондарының адсорбаттармен бәсекелестігімен байланысты. Регенерациядан өткен композиттерді МК судан бөлу үшін 6 ретке дейін қайталап қолдану мүмкіндігі көрсетілді.

#### **Алға қойылған мақсаттардың толық орындалғандығын бағалау**

Алға қойылған мақсат пен міндеттер толығымен орындалды. Бентонит, опока және вермикулит минералдары негізінде магниттік композиттер синтезделді. Саз композиттеріндегі магнетиттің онтайлы мөлшерлері анықталды және композиттердің суспензиялары полиакрил қышқылымен тұрақтандырылды. Алынған композиттер заманауи физика–химиялық әдістермен (электрондық микроскопия - трансмиссиялық және сканерлеуші, рентгенфазалық анализ, рентгенфлюоресценттік анализ, вибрациялық

магнетометрия, инфрақызыл спектроскопия, динамикалық сәуле шашырату, БЭТ) зерттеліп, олардың құрамына магнетиттің кіретіндігі дәлелденді. Саз-магнетит композиттерінің магниттік қасиеттері анықталды. Олардың адсорбциялық қабілеттері метилен көгі, дәрілік заттар казкаиін және тетрациклин,  $\text{Cu}^{2+}$  иондары бойынша бағаланып, адсорбциялық мәліметтер Ленгмюр және Фрейндлих модельдері шеңберінде өңделді. Адсорбциялық үрдістің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды.

#### **Ғылыми жұмыстың нәтижелерін қолдану жөніндегі ұсыныстар**

Алынған нәтижелерді жылжу траекториясы сырттан магниттік өріс арқылы реттелетін дәрілік заттардың тасымалдағыштарын жасау үшін медицинада, фармацевтикада қолдануға болады. Сонымен қатар магниттік композиттерді өндірістің қалдық суларын ауыр металл иондарынан, басқа да органикалық және бейорганикалық ластағыштардан тазалайтын адсорбенттер ретінде қолдану болашағы зор. Саз-магнетит композиттерін су қоймалар бетінен төгілген мұнайды жинап алу үшін қолдану мүмкіндігі бар. Оларды қолданудың экономикалық тиімділігі бастапқы заттар – темір тұздары мен саздардың - арзандығы мен қолжетімділігінде.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Савельев Г.Г., Булдаков М.А. Разработка магнитоуправляемой системы для доставки химиопрепаратов на основе наноразмерных частиц железа // Сибирский онкологический журнал. - 2008. - №3. (27). -С. 50-57.
- 2 Беликов В.Г., Курегян А.Г. Получение продуктов взаимодействия магнетита с лекарственными веществами // Химико–фармацевтический журнал. -2004. -№3. - С.35-38.
- 3 Натаров В.О., Котиков Д.А., Сурвило В.Л., Паньков В.В., Перчик А.В., Попова А. В. Магнитные сорбенты на основе нанокompозитных частиц  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  для выделения и очистки ДНК // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск. - 2015. - Вып. 11.- С. 90-95.
- 4 Okon E., Pouliquen D., Okon P., Kovaleva Z.V., Stepanova T.P., Lavit S.G., Kudryavtsev B.N., Jallet P. Biodegradation of magnetite dextran nanoparticles in the rat: A histologic and biophysical study // Lab Invest. - 1994. - Vol.71. - P.895-902.
- 5 Lubbe A.S., Bergemann C., Huhnt W., Fricke T., Riess H., Brock J.W., Huhn D. Preclinical experiences with magnetic drug targeting: tolerance and efficacy// Cancer Res. -1996. -Vol. 56. -P.4694-4699.
- 6 Grasset F., Labhsetwar N., Li D., Park D. C., Saito N., Haneda H, Cador O., Roisnel T., Momet S., Duguet E., Portier J., Etoumeau J. Synthesis and Magnetic Characterization of Zinc Ferrite Nanoparticles with Different Environments: Powder, Colloidal Solution, and Zinc Ferrite–Silica Core–Shell Nanoparticles // Langmuir.-2002. -Vol.18. -P. 8209-8216.
- 7 Shevchenko E.V., Talapin D.V., Rogach A.L., Kornowski A., HaaseM., Weller H. Colloidal Synthesis and Self–Assembly of  $\text{CoPt}_3$  Nanocrystals // J. Am. Chem. Soc. -2002. -Vol. 124. -P. 11480-11485.
- 8 Mancheng Liu, Changlun Chen, Jun Hu, Xilin Wu, Xiangke Wan. Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt (II) Removal // The Journal of Physical Chemistry C. -2011. -Vol.115. -P. 25234-25240.
- 9 Лютоев А.А., Смирнов Ю.Г. Разработка технологической схемы очистки сточных вод от нефтяных загрязнений с использованием магнитных наночастиц // Нефтегазовое дело. - 2013. - №4. - С.424-435.
- 10 Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // Anal. Chim. Acta. -2010. -Vol. 674. - P. 157-165.
- 11 Laurent S., Forge D., Port M., Roch A., Robic C., Vander Elst L., Muller R.N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications //Chem. Rev. - 2008. -Vol.108. - P.2064-2070.
- 12 Cotton F.A., Wilkinson G. In: Advanced inorganic chemistry. - New York: Wiley Interscience, 1988. -231p.
- 13 Cornell R.M., Schertmann U. Iron oxides in the laboratory; preparation and characterization. - Weinheim: VCH, 1991. -321p.
- 14 Jubb A.M., Allen H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of

Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition // *Appl. Mater. & Interf.* -2010. -Vol.10. - P. 2804-2811.

15 Chin A.B., Yaacob I.I. Synthesis and Characterization of magnetic Iron Oxide Nanoparticles via microemulsion and Massart's procedure // *J. Mater. Process Technol.*-2007. -Vol.191. - P.235-242.

16 Albornoz C., Jacobo S.E. Preparation of a biocompatible magnetic film from an aqueous ferrofluid // *J. Magn. Mater.* -2006. -Vol.305. -P.12-20.

17 Kim E.H., Lee H.S., Kwak B.K., Kim B.K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent // *J. Magn. Mater.* - 2005. -Vol. 289. - P. 328–335.

18 Wan J., Chen X., Wang Z., Yang X., Qian Y. A soft–template–assisted hydrothermal approach to single–crystal Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanorods // *J. Cryst. Growth.* -2005. - Vol. 276. -P.571–577.

19 Kimata M., Nakagawa D., Hasegawa M. Preparation of monodisperse magnetic particles by hydrolysis of iron alkoxide // *Powder Technol.* -2003. -Vol.132. -P.112–120.

20 Martinez–Mera I., Espinosa M.E., Perez–Hernandez R., Arenas–Alatorre J. Synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles without surfactants at room temperature // *J. Mater. Lett.* -2007. -Vol.61. -P.4447-4453.

21 Sun Y.K., Ma M., Zhang Y., Gu N. Synthesis of nanometer–size maghemite particles from magnetite // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* -2004. -Vol.245. -P.15–23.

22 Lee S.J., Jeong J.R., Shin S.C., Kim J.C., Kim J. Synthesis and characterization of superparamagnetic maghemite nanoparticles prepared by coprecipitation technique // *J. Magn. Mater.* -2004. -Vol.282. - P.147-154.

23 BoChen, HuinanZhao, SijiangChen, FengxiaLong, BinHuang, BenqinYang, XuejunPan. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater // *Chemical Engineering Journal.* -2019. -Vol. 356. - P. 69–80.

24 Zhang J., Takahashi Y.K., Gopalan R., Hono K. Microstructures and coercivities of SmCo<sub>x</sub> and Sm(Co,Cu)<sub>5</sub> films prepared by magnetron sputtering // *JMMM.* -2007. -Vol.310. - P.3-8.

25 Seto T., Koga K., Akinaga H., Takano F., Orii T., Hirasawa M., Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles // *Journal of Nanoparticle Research.* -2006. -Vol.8. - P. 371-378.

26 Alexiou C., Jurgons R., Seliger C., Brunke O., Iro H., Odenbach S. Delivery of superparamagnetic nanoparticles for local chemotherapy after intraarterial infusion and magnetic drug targeting // *Anticancer Res.* - 2007. -Vol. 27. - P.2019-2022.

27 Johannsen M., Gneveckow U., Eckelt L. Clinical hyperthermia of prostate cancer using magnetic nanoparticles: presentation of a new interstitial technique // *Int.J.Hyperthermia.* -2005. -Vol.21(7). - P.637-647.

28 Hergt R., Dutz S., Muller K., Zcisberger M. Magnetic particle hyperthermia: nanoparticles magnetism and materials development for cancer



therapy // *J.Phys.:Condens.Matter.* -2006. -Vol.18. - P.2919-2934.

29 Goya G.F., Grazu Vol., Ibarra M.R. Magnetic nanoparticles for cancer therapy // *Curr.Nanosci.* -2008. -Vol.4. - P.10-16.

30 Chouly C., Pouliquen D., Lucet I., Jeune P., Pellet J.J. Development of superparamagnetic nanoparticles for MRI: effect of particles size, charge and surface nature on biodistribution // *J Microencapsul.* -1996. -Vol.13. - P.245-255.

31 Storm G., Belliot S.O., Daemen T., Lasic D.D. Surface modification of nanoparticles to oppose uptake by the mononuclear phagocyte system // *Adv. Drug Del. Rev.* -1995. -Vol.17. - P.31-48.

32 Jiali Chang, Jianchao Ma, Qingliang Ma, Duoduo Zhang. Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> /activated montmorillonite nanocomposite // *J Applied Clay Science.* -2016. -Vol. 119. - P.132-140.

33 Shi Z.G., Lee H.K. Dispersive liquid–liquid microextraction coupled with dispersive  $\mu$ –solid–phase extraction for the fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples // *Anal. Chem.* -2010. -Vol. 82. - P. 1540-1545.

34 Zhang J., Li M., Yang M., Peng B., Li Y., Zhou W., Gao H., Lu R. Magnetic retrieval of ionic liquids: Fast dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of benzoylurea insecticides in environmental water samples // *J. Chromatogr. A.* -2012. -Vol. 1254. - P. 23-29.

35 Li M., Zhang J., Li Y., Peng B., Zhou W., Gao H. Ionic liquid–linked dual magnetic microextraction: A novel and facile procedure for the determination of pyrethroids in honey samples // *Talanta.* -2013. -Vol. 107. - P. 81-87.

36 Bagheri H., Zandi O., Aghakhani A. Magnetic nanoparticle–based micro–solid phase extraction and GC–MS determination of oxadiargyl in aqueous samples // *Chromatographia.* -2011. -Vol. 74. - P. 483-488.

37 González–Fuenzalida R.A., Moliner–Martínez Y., Prima–García H., Ribera A., Campins–Falcó P., Zaragoza R.J. Evaluation of superparamagnetic silica nanoparticles for extraction of triazines in magnetic in–tube solid phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography // *Nanomaterials.* -2014. -Vol. 4. - P. 242 -255.

38 Behbahani M., Bagheri S., Amini M.M., Sadeghi Abandansari H., Reza Moazami H., Bagheri A. Application of a magnetic molecularly imprinted polymer for the selective extraction and trace detection of lamotrigine in urine and plasma samples // *J. Sep. Sci.* -2014. - Vol. 37. - P. 1610-1616.

39 Abdolmohammad–Zadeh H., Talleb Z. Magnetic solid phase extraction of gemfibrozil from human serum and pharmaceutical wastewater samples utilizing  $\alpha$ –cyclodextrin grafted graphene oxide–magnetite nano–hybrid // *Talanta.* -2015. -Vol. 134. -P. 387 - 393.

40 Madrakian T., Afkhami A., Rahimi M., Ahmadi M., Soleimani M. Preconcentration and spectrophotometric determination of oxymetholone in the presence of its main metabolite (mestanolone) using modified maghemite nanoparticles in urine sample // *Talanta.* -2013. -Vol. 115. - P. 468 - 473.

41 Parham H., Zargar B., Rezazadeh M. Removal, preconcentration and spectrophotometric determination of picric acid in water samples using modified

magnetic iron oxide nanoparticles as an efficient adsorbent // Mater. Sci. Eng., C. - 2012. -Vol. 32. - P. 2109 -2114.

42 Tang Q., Wang X., Yu F., Qiao X., Xu Z. Simultaneous determination of ten organophosphate pesticide residues in fruits by gas chromatography coupled with magnetic separation // J. Sep. Sci. -2014. -Vol. 37. -P. 820 –827.

43 Yan S., Qi T-T., Chen D-W., Li Z., Li X-J., Pan S-Y. Magnetic solid phase extraction based on magnetite/reduced graphene oxide nanoparticles for determination of trace isocarbophos residues in different matrices // J. Chromatogr. A. -2014. -Vol. 1347. -P. 30 -38.

44 Zheng X., He L., Duan Y., Jiang X., Xiang G., Zhao W., Zhang S. Poly(ionic liquid) immobilized magnetic nanoparticles as new adsorbent for extraction and enrichment of organophosphorus pesticides from tea drinks // J. Chromatogr. A. -2014. -Vol. 1358. -P. 39 - 45.

45 Zhao Y.G., Zhou L.X., Pan S.D., Zhan P.P., Chen X.H., Jin M.C. Fast determination of 22 sulfonamides from chicken breast muscle using core-shell nanoring amino- functionalized superparamagnetic molecularly imprinted polymer followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // J. Chromatogr. A. - 2014. -Vol. 1345. - P. 17 - 28

46 Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J., Couvreur P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications // Chem. Rev. -2012. -Vol. 112. - P. 5818- 5878.

47 Petcharoen K., Sirivat A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method // Mater. Sci. Eng., B. -2012. - Vol. 177. - P. 421-427.

48 Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Пряжников Д.В., Мартынов Л.Ю., Киселева М.С., Тютюнник О.А. Микроволновый синтез, свойства и аналитические возможности наноразмерных сорбционных материалов на основе магнетита // Журн. аналит. химии. -2014. -Т. 69. № 4. - С.378-389.

49 Pryazhnikov D.V., Kubarkova I.V., Kiseleva M.S., Martynov L.Yu., Koshcheeva I.Ya. Preparation and structural characterization of nanosized magnetic solid-phase extractants // Mendeleev Commun. -2014. -Vol. 24. - P. 130 -132.

50 Afkhami A., Moosavi R., Madrakian T. Preconcentration and spectrophotometric determination of low concentrations of malachite green and leuco-malachite green in water samples by high performance solid phase extraction using maghemite nanoparticles // Talanta. - 2010. -Vol. 82. - P. 785 -789.

51 Ma W.-F., Zhang Y., Li L.-L., You L.-J., Zhang P., Zhang Y.-T., Li J.-M., Yu M., Guo J., Lu H.J., Wang C.C. Tailor-made magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mTiO<sub>2</sub> microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides // ACS Nano. -2012. - Vol. 6. - P. 3179 - 3188.

52 Jiang C., Sun Y., Yu X., Zhang L., Sun X., Gao Y., Zhang H., Song D. Removal of sudan dyes from water with C18-functional ultrafine magnetic silica nanoparticles // Talanta. -2012. -Vol. 89. - P. 38 -46.

53 Moliner-Martinez Y., Ribera A., Coronado E., Campins-Falco P. Preconcentration of emerging contaminants in environmental water samples by using

silica supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for improving mass detection in capillary liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* - 2011. -Vol. 1218. - P. 2276 - 2283.

54 Wu Q., Liu M., Ma X., Wang W., Wang C., Zang X., Wang Z. Extraction of phthalate esters from water and beverages using a graphene-based magnetic nanocomposite prior to their determination by HPLC // *Microchim. Acta.* -2012. -Vol. 177. - P. 23 -30.

55 Davide Cozzoli, Etienne Snoeck, Miguel Angel Garcia. Colloidal Synthesis and Characterization of Tetrapod-Shaped Magnetic Nanocrystals // *Nano letters.* - 2006. - Vol. 6. - №9. – P. 1966-1972.

56 Ramandi N.F., Shemirani F. Surfacted ferrofluid based dispersive solid phase extraction; a novel approach to preconcentration of cationic dye in shrimp and water samples // *Food Chem.* -2015. -Vol. 185. - P. 398 -404.

57 Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses // Weinheim (Germany) Wiley-VCH. -2003. - 664 p.

58 Li C., Chen L., Li W. Magnetic titanium oxide nanoparticles for hemimicelle extraction and HPLC determination of organophosphorus pesticides in environmental water // *Microchim. Acta.* -2013. -Vol. 180. -P. 1109-1116.

59 Su S.-W., Liao Y.-C., Whang C.-W. Analysis of alendronate in human urine and plasma by magnetic solid-phase extraction and capillary electrophoresis with fluorescence detection // *J. Sep. Sci.* -2012. -Vol. 35. -P. 681-687.

60 Ma W.-F., Zhang C., Zhang Y.-T., Yu M., Guo J., Zhang Y., Lu H.-J., Wang C.-C. Magnetic MSP@ZrO<sub>2</sub> microspheres with yolk-shell structure: designed synthesis and application in highly selective enrichment of phosphopeptides // *Langmuir.* -2014. -Vol. 30. -P. 6602 - 6611.

61 Sun S., Zeng H. Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* -2004. -Vol. 126. - P.273-279.

62 Li X., Si H. et al. Size-controlled syntheses and hydrophilic surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag, and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag heterodimer nanocrystals // *Dalton Trans.* - 2010. -Vol. 39. - P. 10984–10989.

63 Vidal-Vidal J., Rivasb J., López-Quintela M.A. Synthesis of monodisperse maghemite nanoparticles by the microemulsion method // *Coll. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* - 2006. -Vol. 288. - P. 44-51.

64 Wang X., Zhuang J., Peng Q. et al A general strategy for nanocrystal synthesis // *Nature.* -2005. -Vol. 437. - P. 121-124.

65 Jing Z., Wu S. Synthesis and characterization of monodisperse hematite nanoparticles modified by surfactants via hydrothermal approach // *Mater. Lett.* - 2004. -Vol. 58. - P.3637-3640.

66 Liu C., Zou B., Rondinone A.J. et.al. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanocrystallites // *J. Phys. Rev. B.* -2000. -Vol.104. - P. 1141-1145.

67 Zhen G., Muir B.W., Moffat B.A., Harbour P., Murray K.S., Moubaraki B., Suzuki K., Madsen I., Agron-Olshina N., Waddington L., Mulvaney P., Hartley P.G. Comparative Study of the Magnetic Behavior of Spherical and Cubic Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* -2011.- Vol. 115.

- P. 327-334.

68 Roca A.G., Marco J.F., Morales M.P., Serna C.J. Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C*. -2007. -Vol. 111. -P. 18577 -18584.

69 Bronstein L. M., Huang X., Retrum J., Schmucker A., Pink M., Stein B.D., Dragnea B. Influence of Iron Oleate Complex Structure on Iron Oxide Nanoparticle Formation // *Chem. Mater.* -2007. -Vol. 19. - P. 3624- 3632.

70 Morales M. P., Andres-Verges M., Veintemillas-Verdaguer S., Montero M. I., Serna C. J. Structural effects on the magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* -1999. -Vol. 203. - P. 146 - 148.

71 Jolstera R., Gunneriusson L., Holmgren A. Surface complexation modeling of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- H<sup>+</sup> and magnesium (II) sorption on to maghemite and magnetite // *J. Colloid. Interf. Sci.* -2012. -Vol. 386. - P. 260 – 267.

72 Bao X., Qiang Z., Chang J.-H., Ben W., Qu J. Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water // *J. Environ. Sci.* -2014. -Vol. 26. - P. 962 -969.

73 Niu H., Wang Y., Zhang X., Meng Z., Cai Y. Easy synthesis of surface-tunable carbon- encapsulated magnetic nanoparticles: adsorbents for selective isolation and preconcentration of organic pollutants // *ACS Appl. Mater. Interf.* -2012. -Vol. 4. - P. 286 - 295.

74 Zhu G.-T., Li X.-S., Gao Q., Zhao N.-W., Yuan B.-F., Feng Y.-Q. Pseudomorphic synthesis of monodisperse magnetic mesoporous silica microspheres for selective enrichment of endogenous peptides // *J. Chromatogr. A*. -2012. -Vol. 1224. -P. 11-18.

75 Shariati S., Faraji M., Yamini Y., Rajabi A.A. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions // *Desalination*. -2011. -Vol. 270. - P. 160 -165.

76 Keyhanian F., Shariati S., Faraji M., Hesabi M. Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions // *Arab. J. Chem.* -2016. -Vol.9. - P.348-354.

77 Zhang X., Zhang P., Wu Z., Zhang L., Zeng G., Zhou C. Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles // *Colloids Surf. A*. - 2013. -Vol. 435. -P.85-90.

78 Peng L., Qin P., Lei M., Zeng Q., Song H., Yang J., Shao J., Liao B., Gu J. Modifying Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with humic acid for removal of Rhodamine B in water // *J. Hazard. Mater.* -2012. - Vol. 209. -P. 193 -198.

79 Wei X.-L., Mo Z.-H. Modified magnetite nanoparticles for colorimetric sensing of anionic surfactants in water // *Micro Nano Lett.* -2014. -Vol. 9. - P. 239-242.

80 Pan J., Yao H., Li X., Wang B., Huo P., Xu W., Ou H., Yan Y. Synthesis of chitosan/ $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/fly-ash-cenospheres composites for the fast removal of bisphenol A and 2,4,6- trichlorophenol from aqueous solutions // *J. Hazard. Mater.* - 2011. -Vol. 190. - P. 276 -284

81 Jiang R., Fu Y.-Q., Zhu H.-Y., Yao J., Xiao L. Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films:

adsorption kinetics and equilibrium // *J. Appl. Polym. Sci.* -2012. -Vol. 125. - P. E540 -E549.

82 Reddy D.H.K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions // *Adv. Colloid Interf.* -2013. -Vol. 201. - P. 68- 93.

83 Geng Y., Ding M., Chen H., Li H.-F., Lin J.-M. Preparation of hydrophilic carbon- functionalized magnetic microspheres coated with chitosan and application in solid-phase extraction of bisphenol A in aqueous samples // *Talanta.* - 2012. -Vol. 89. - P.189 -194.

84 Chen L., Li B. Application of magnetic molecularly imprinted polymers in analytical chemistry // *Anal. Methods.* -2012. -Vol. 4. -P. 2613 -2621.

85 Chen H., Zhang Y., Gao B., Xu Y., Zhao Q., Hou J., Yan J., Li G., Wang H., Ding L., Ding J., Zhao C. Fast determination of sulfonamides and their acetylated metabolites from environmental water based on magnetic molecularly imprinted polymers // *Environ. Sci. Pollut. Res.* -2013. -Vol. 20. - P. 8567 -8578.

86 He D., Zhang X., Gao B., Wang L., Zhao Q., Chen H., Wang H., Zhao C. Preparation of magnetic molecularly imprinted polymer for the extraction of melamine from milk followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry // *Food Control.* -2014. -Vol. 36. - P. 36 -41.

87 Chen L., Li B. Magnetic molecularly imprinted polymer extraction of chloramphenicol from honey // *Food Chem.* -2013. -Vol. 141. - P. 23 - 28.

88 Changa L., Chena S., Li X. Synthesis and properties of core-shell magnetic molecular imprinted polymers // *Appl. Surf. Sci.* - 2012. -Vol. 258. - P. 6660 -6664.

89 Lerma-García M J., Zougagh M., Ríos A. Magnetic molecular imprint-based extraction of sulfonylurea herbicides and their determination by capillary liquid chromatography // *Microchim. Acta.* -2013. -Vol. 180. -P. 363 -370.

90 Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Biomaterials Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake// *Nanoscale.* -2002. -Vol. 23. -P. 1553 -1561.

91 Zhao G., Song S., Wang C., Wu Q., Wang Z. Determination of triazine herbicides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography using grapheme-coated magnetic nanoparticles as adsorbent // *Anal. Chim. Acta.* -2011. -Vol. 708. -P. 155 -159.

92 Finotelli P. V., Morales M. A., Rocha-Leao., Rossi A.M. Magnetic studies of iron (III) nanoparticles in alginate polymer for drug delivery applications // *Mater. Sci. Eng.* -2004. -Vol. 24. - P.625-629.

93 Nishio Y., Yamada A., Ezaki K., Miyashita Y., Furukawa H., Horie K. Preparation and magnetometric characterization of iron oxide-containing alginate/poly(vinyl alcohol) networks // *Polymer.* - 2004, -Vol.45. - P.7129-7136.

94 Ahangar L. E., Movassaghi K., Bahrami F., Enayati M., Chianese A. Determination of drugs in biological sample by using modified magnetic nanoparticles and HPLC // *Chem. Eng. Transactions.* -2014. -Vol. 38. - P. 391 - 396.

95 Gao Q., Luo D., Ding J., Feng Y.Q. Rapid magnetic solid-phase extraction based on magnetite/silica/poly (methacrylic acid-co-

ethyleneglycoldimethacrylate) composite microspheres for the determination of sulfonamide in milk samples // *J. Chromatogr. A.* -2010. -Vol. 1217. - P. 5602 -5609.

96 Wei Zhang, Peipei Zhou, Wei Liu, Huili Wang. Enhanced adsorption/extraction of five typical polycyclic aromatic hydrocarbons from meat samples using magnetic effervescent tablets composed of dicationic ionic liquids and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles// *Journal of Molecular Liquids.* -2020. -Vol. 315. -P. 23 - 29.

97 Li Y., Wu X., Li Z., Zhong S., Wang W., Wang A., Chen J. Fabrication of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>- graphene nanocomposite and its application in the magnetic solid phase extraction of sulfonamides from milk samples // *Talanta.*-2015. -Vol. 144. - P. 1279 - 1286.

98 Sun L., Chen L., Sun X., Du X., Yue Y., He D., Xu H., Zeng Q., Wang H., Ding L. Analysis of sulfonamides in environmental water samples based on magnetic mixed hemimicelles solid-phase extraction coupled with HPLC-UV detection // *Chemosphere.* -2009. -Vol. 77. - P.1306-1312.

99 Zamora-Gálvez A., Ait-Lahcen A., Mercante L.A., Morales-Narváez E., Amine A., Merkoçi A. Molecularly imprinted polymer-decorated magnetite nanoparticles for selective sulfonamide detection // *Anal. Chem.* -2016. -Vol. 88. - P.3578-3584.

100 Zhao Y., Bi C., He X., Chen L., Zhang Y. Preparation of molecularly imprinted polymers based on magnetic carbon nanotubes for determination of sulfamethoxazole in food samples // *RSC Adv.* -2015. -Vol.5. - P. 70309 -70318.

101 Wang Y., Liu L., Xiao C., Chen L., Yang P., Liu Q., Wang J., Liu X. Rapid determination of trace sulfonamides in milk by graphene oxide-based magnetic solid phase extraction coupled with HPLC-MS/MS // *Food Anal. Methods.* - 2016. -Vol. 9. - P. 2521-2530.

102 Xie X., Liu X., Pan X. Surface-imprinted magnetic particles for highly selective sulfonamides recognition prepared by reversible addition fragmentation chain transfer polymerization // *Anal. Bioanal. Chem.* -2016. -Vol. 408. - P.963-970.

103 Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Проскурина Н.А., Пастухов А.В., Павлова Л.А., Даванков В.А. Сверхсшитый полистирол - первый нанопористый полимерный материал // *Российские нанотехнологии.* -2009. -Т.4. -С. 109 -117.

104 Maa Xen S., Fattal E., Muller R.H., et al. Cell cultures for the assessment of toxicity and uptake of polymeric particulate drug carrier // *STP Pharma Sci.* -1993. -Vol.3 (1). - P.11-22.

105 Kissel T., Roser M. Influence of chemical surface-modifications on the phagocytic properties of albumin nanoparticles // *Proceedings of the International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials.* -1991. -Vol.18. -P.275-282.

106 Muller R.H., Luck M., Harnisch S. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum Press. - New York: 1997. - 135p.

107 Chouly C., Polyquen D., Lucet I. J. *Microencapsulation.* -1996. -245p.

108 Чеканова А.Е. Биосовместимые магнитные наноматериалы на основе оксида железа (III) // *Автореферат дис...канд.наук. М.:*-2008. -23с.

109 Morup S., Oxborrow C.A., Hendriksen P.V., Pedersen M.S., Hanson M., Johanson C. Magnetic and mechanical coupling between ultrafine maghemite particles// *J. Magn. Magn. Mater.* -1995. -Vol. 140-144. - P. 409 - 410.

- 110 Morup S., Topsoe H., Lipka J. Modified theory for Mossbauer spectra of superparamagnetic particles : application to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  // J. Phys. (Paris). -1976. -Vol. 37. - P.287- 290.
- 111 Balakrishnan S., Gunko Y.K., Perova T.S., Moore R.A., Venkatesan M., Douvalis A.P., Bourke P. Dendrite-Like Self-Assembly of Magnetite Nanoparticles on Porous Silicon // Small. -2006. -Vol. 2. - P. 864 -869.
- 112 Bonnemain B. Superparamagnetic Agents in Magnetic Resonance Imaging: Physicochemical Characteristics and Clinical Applications. -1998. -Vol.6. - P.167-174.
- 113 Silva Marins S., Ogasawara T., Ogasawara A.S. Terbium-yttrium-iron garnetite visited // Journal of Alloys and Compounds. - 2007. - Vol.436. - P.415-420.
- 114 Cozzoli P.D., Snoeck E., Garcia M.A., Giannini C., Guagliardi A., Cervellino A., Gozzo F., Hernando A., Achterhold K., Ciobanu N., Parak F.G., Cingolani R., Manna L. Colloidal Synthesis and Characterization of Tetrapod-Shaped Magnetic Nanocrystals // Nano Lett. - 2006. - Vol. 6. - P. 1966 -1972
- 115 Goya G.F., Beruo T.S. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles // J. Appl. Phys. - 2003. - Vol. 94. - P. 3520 -2528.
- 116 Victoriya Zheltova, Anna Vlasova, Natalia Bobrysheva, Ilgiz Abdullin.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @HAp core-shell nanoparticles as MRI contrast agent: Synthesis, characterization and theoretical and experimental study of shell impact on magnetic properties // Applied Surface Science. - 2020. -Vol. 531. - P.287- 290.
- 117 Yang H., Hasegawa D., Takahashi M., Ogawa T. Facile Synthesis Phase Transfer, and Magnetic Properties of Monodisperse Magnetite Nanocubes // IEEE Trans. Magn. -2008. -Vol. 44. - P. 3895 -3898.
- 118 Bukhari S.M., Giorgi J.B. Tuneability of  $\text{Sm}(1-x)\text{CexFeO}_{3\pm\lambda}$  perovskites: Thermal stability and electrical conductivity // Solid State Ionics. - 2009. - Vol.180. - P.198- 204.
- 119 Oh J.K., Park J.M. Iron oxide-based superparamagnetic polymeric nanomaterials: Design, preparation, and biomedical application // Prog.Polym.Sci. - 2011.-Vol.36. - P.168- 189.
- 120 Liu P.-L., Xu Y.-P., Zheng P., Tong H.-W., Liu Y.-X., Zha Z.-G., Su Q.-D., Liu S.-M. Mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles for mixed hemimicelles solid-phase extraction of phthalate esters in environmental water samples with liquid chromatographic analysis // J. Chin. Chem. Soc. - 2013. -Vol. 60. - P. 53 -62.
- 121 Park J., Lee E., Hwang N.M., Kang M., Kim S.C., Hwang Y. One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // Angew. Chem. -2005. -Vol. 117. - P. 2932 -2937.
- 122 Safarik I., Horska K., Pospiskova K., Safarikova M. Magnetic techniques for the detection and determination of xenobiotics and cells in water // Anal. Bioanal. Chem. - 2012. -Vol. 404. - P. 1257 -1273.
- 123 Luo Y-B., Yu Q-W., Yuan B-F., Feng Y-Q. Fast microextraction of phthalate acid esters from beverage, environmental water and perfume samples by magnetic multi-walled carbon nanotubes // Talanta. -2012. -Vol. 90. -P. 123 -131.
- 124 Болатова Д.К., Мусабеков К.Б., Dekany I. Эффект носителя на

микроструктуру и фазообразование магнитных наночастиц композитов глина/оксид железа // Перспективные материалы. - 2008. - № 4. - С.4-8.

125 Qurat UlAin, Hanbing Zhang, Muhammad Yaseen. Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efficient adsorption of Pb(II), Cd(II), and crystal violet from aqueous solution // Вестник КазНУ. - 2020. - Vol. 257. - С. 119088-119094.

126 Jianwei Lin, Yan Wang, Yanhui Zhan. Novel, recyclable active capping systems using fabric-wrapped zirconium-modified magnetite / bentonite composite for sedimentary phosphorus release control // Вестник КазНУ. - 2020. - Vol. 727. - P. 138633-138640.

127 Ахмадеев Р.Г. Физико-химическое исследование глин в связи с их устойчивостью при бурении скважин: дисс. канд. тех. Наук: - М.: УДН, - 1970. - 192 с.

128 Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине // Сорбционные и хроматографические процесс. - 2012.- Т. 12. - Вып. 6. - С. 949-957.

129 Калюкова Е.Н., Иванская Н.Н. Адсорбционные свойства некоторых природных сорбентов по отношению к катионам хрома (III) // Сорбционные и хроматографические процесс. -2011. -Т. 11. -Вып. 4. -С.496-501.

130 Уокер Г. Ф. Вермикулитовые минералы //Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. - М.: Мир. - 1965.- С. 345 -374.

131 Батталова Ш.Б. Физико-химические и каталитические свойства вермикулита. - Алма-ата: Наука, -1982. -148 с.

132 Cottet L., Almeida C.A., Naidek N., Viante M.F., Lopes M.C., Debacher N.A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media // J. Applied Clay Sci. - 2014. - Vol. 95. - P. 25-33.

133 Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. - М.: Мир, -1967. - 231с.

134 Dolcater D.L., Jackson M.L., Syers J.K. Cation-Exchange Selectivity in Mica and Vermiculite //American Mineralogist. -1972. - Vol.57. -P.1823-1831.

135 Reinholdt M.X., Hubert F., Faurel M., Tertre E. Morphological Properties of Vermiculite Particles in Size-Selected Fractions Obtained by Sonication // Applied Clay Science.- 2013. - P.77-78.

136 Abollino O., Giacomino A., Malandrino M. and Mentasti E. Interaction of Metal Ions with Montmorillonite and Vermiculite //Applied Clay Science.- 2008. - Vol.38. -P. 227-236.

137 Сырманова К.К., Ривкина Т.В., Калдыбекова Ж.Б., Сакибаева С.А. Вермикулит - природный адсорбент // Фундаментальные и прикладные исследования. -2011.-№4 (41). - С.3-7

138 Пат. 1704414 РК. «Гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-бензоилоксипиперидина, обладающий местно-анестезирующей активностью» / Пралиев К.Д., Ю В.К., Тараков С.А., Босяков Ю.Г., Утепбергенова Р.К., Шин С.Н., Кадырова Д.М.; 1996. Б.И. -№1. -2с.



139 Толмачева В.В., Апяри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Полимерный магнитный сорбент на основе наночастиц  $Fe_3O_4$  и сверхсшитого полистирола для концентрирования антибиотиков тетрациклинового ряда // Журн. аналит. химии. -2015. -Т. 70. -№ 11.- С. 1149 -1157.

140 Казимирова К.О., Штыков С.Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2018. - Т. 18, вып. 2. - С. 126-133.

141 Сыдықова А. И., Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М. Магнетитті саз минералдарын алу және қолдануын оңтайландыру // «Фараби Әлемі- 2017» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы. - Алматы, 2017. - 278 б.

142 Сыдықова А.И., Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Болатова Д.Қ., Мұсабеков Қ.Б. Бентониттің магниттік бөлшектерін алу // Химия және химиялық технология бойынша ІХ халықаралық Бірімжанов съезі. -Алматы, 2016. - 197-201 б.

143 Zhansaya Lakhbayeva, Gulnarkhan Kurmangazhy, Sagdat Tazhibayeva, Dana Artykova, Kuanyshbek Musabekov. Possibility of water purification from  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  by using vermiculite // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. -2019. - Vol.54 (3). - P. 603–609.

144 Курмангажи Г., Сыдықова А.И., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. Синтез и стабилизация наночастиц магнетита // Материалы Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых учёных «Химическая технология функциональных наноматериалов». –М.: Наука, 2017. – С. 11-12.

145 Құрманғажы Г., Сыдықова А.И., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., В.К. Ю. Полиакрил қышқылымен өңделген магнетит–опока композитінің адсорбциялық қасиеттері. «Органикалық заттар мен материалдардың химия мен технологиясының заманауи проблемалары» халықаралық конференциясы. - Алматы, 2019. -81-82 б.

146 Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Жакыпбаев Б.Е., Сыдықбаева С.А. Полиакрил қышқылымен тұрақтандырылған магнетит-опока композиті // ҚазҰУ хабаршысы, химия сериясы. -2020. - №. 3. - Б.12-17.

147 Карнаузов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. - Новосибирск: Наука, 1999. -470с.

148 Игнатович Ж. В., Новик Х. А., Абакшонок А. В. Синтез и свойства композитов на основе гидроксипатита, магнетита и 2-ариламинопиримидина //Российские нанотехнологии. - 2019. - -№ 11-12. - С.88-94.

149 Asem A. Atia, Ahmed M. Donia, Waheeba A. Al-Amrani. Adsorption/desorption behavior of acid orange-10 on magnetic silica modified with amine groups // Chemical Engineering Journal. - 2009. -№ 150. - P. 55-62.

150 Wang-Bing Zhang, Miao Deng, Chu-Xiao Sun and Shang-Bing Wang. Ultrasound-Enhanced Adsorption of Chromium (VI) on  $Fe_3O_4$  Magnetic Particles //Industrial & Engineering Chemistry Research. - 2014. - № 53. - P. 333-339.

151 Katayoon Kalantari, Mansor B. Ahmad. Rapid and high capacity adsorption of heavy metals by  $Fe_3O_4$  /montmorillonite nanocomposite using response

surface methodology: Preparation, characterization, optimization, equilibrium isotherms, and adsorption kinetics study // J. the Taiwan Institute of Chemical Engineers. - 2014. - Vol.7. - P. 4-10.

152 Ying Zhu and Evert J. Elzinga. Formation of Layered Fe(II)–Hydroxides during Fe(II) Sorption onto Clay and Metal-Oxide Substrates // Environmental Science & Technology. -2014. -№ 48. - P.4937-4945.

153 Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. - 1991. -536 с.

154 Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений / Справочные материалы. М.:МГУ, - 2012. -55с.

155 Sabriye Yusan, Kuralay Korzhynbayeva, Sule Aytas, Sagdat Tazhibayeva, Kuanyshbek Musabekov. Preparation and investigation of structural properties of magnetic diatomite nanocomposites formed with different iron content //Journal of Alloys and Compounds. - 2014. -Vol.7. - P. 8-13.

156 Бондаренко Л.С. Получение, структура и свойства модифицированных наночастиц магнетита // Автореферат дис...канд.наук. М.: -2020. - 20с.

157 Kurmangazhy G., Tazhibayeva S., Lakhbayeva Zh., Musabekov K. Synthesis and stabilization of magnetic composites of bentonite. XVI International Clay 2017 Conference. – Spain, 2017. -442p.

158 Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Жақыпбаев Б.Е. Метилен көгінің магнетит-опока композитінің бетіндегі адсорбциясының параметрлері // ҚазҰУ хабаршысы. Химия сериясы. - 2018. - №1. - 10-15 б.

159 Курмангажи Г., Сыдыкова А.И., Жакипбаев Б.Е., Тажибаева С.М., Мусабеков К.Б. Сорбционные свойства опок и их магнитных композитов // Известия НАН РК. - 2017.- Т 4. - № 423. - С. 51-55.

160 Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. - 400 с.

161 Akbar Mobaraki, Barahman Movassagh, and Babak Karimi. Magnetic solid sulfonic acid decorated with hydrophobic regulators: A combinatorial and magnetically separable catalyst for the synthesis of #-aminonitriles //ACS Combinatorial Science. - 2014. - Vol. 16. -P 352-3587.

162 Құрманғажы Г., Сыдыкова А.И., Тажибаева С.М. Вермикулиттің магниттік нанокөмізін синтездеу және сипаттау // «Фараби әлемі» аты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференция материалдары. -Алматы, 2020. - 94 б.

163 Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Лахбаева Ж.А., Сыдыкова А.И., Мұсабеков Қ.Б. Тетрациклиннің магнетит-бентонит композитіндегі адсорбциясы // ҚазҰУ хабаршысы, химия сериясы. - 2019. - № 2. - 36-40 б.

164 Martha Kaloyianni, Anastasia Dimitriadi, Maria Ovezika, Dimitra Stamkopouloua, Konstantinos Feidantsis. Magnetite nanoparticles effects on adverse responses of aquatic and terrestrial animal models// Journal of Hazardous Materials. - 2020. - Vol. 16. -P 121204-121210.

165 Куриленко. Краткий справочник по химии. -Россия: 1974. - 273 с.

166 Нұрахметов Н.Н. Бейорганикалық химияның теориялық негіздері //

Оқу құралы. – Алматы, 2010. - 510 б.

167 Kurmangazhy G., Sydykova A., Tazhibayeva S., Musabekov K., Kulichichin V., Ermakova L., Yu V. Adsorption of kazkaine on magnetic composites of bentonite Adsorption of kazkaine on magnetic composites of bentonite // Book of Abstracts V Intern. Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics. -Saint Petersburg, - 2018. – P.45.

168 Zhao Y., Tong F., Gu X., Gu C., Wang X., Zhang Y. Insights into tetracycline adsorption onto goethite: Experiments and modeling //Sci.Total Environ.- 2014.- Vol.470. - 471. - P. 19-25.

169 Tanis E., Hanna K., Emmanuel E. Experimental and modeling studies of sorption of tetracycline onto iron oxides–coated quartz // Colloids Surf. A. - 2008. - Vol. 327. - P. 57-63.

170 Anderson C.R., Rupp H.S., Wu W.H. Complexities in tetracycline analysis chemistry, matrix extraction, clean up, and liquid chromatography // J. Chromatogr. A. - 2005. -Vol. 1075. - P.23 - 32.

171 Rongzhi Chen, Chunyi Zhi, Huang Yang, Yoshio Bando. Arsenic (V) adsorption on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated boron nitride nanotubes // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol.359. – P.261-268.

172 Насыров Р.Р., Зиннатов И.Я., Сиппель И.Г. Сорбционное концентрирование ионов меди и свинца магнитным сорбентом // Вестник технологического университета. - 2015. - Т.18. - №13. - С. 239-241.

173 Калюкова Е.Н., Иванская Н. Н. Количественные характеристики процесса сорбции катионов никеля (II) и марганца (II) на природном сорбенте опоке //Башкирский химический журнал. - 2009. - Т. 16. - № 3.- С. 54-58.

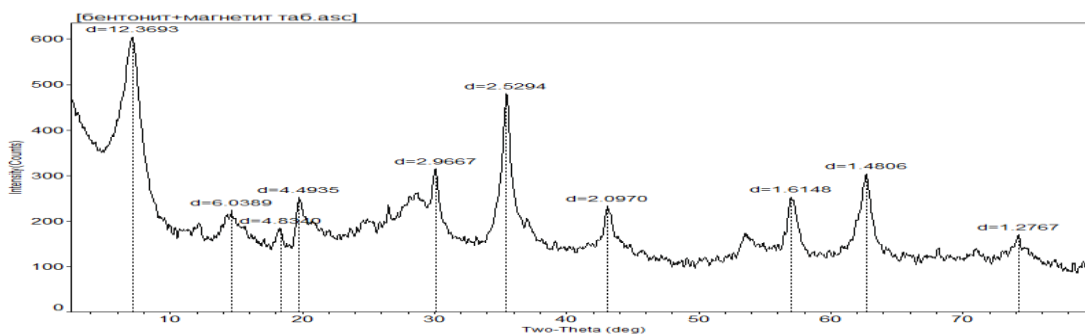
174 Simeonidis K., Gkinis Th., Tresintsi S., Martinez–Boubeta C., Vourlias G. Magnetic separation of hematite-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles used as arsenic Adsorbents //Chemical Engineering Journal. - 2011. - Vol. 168. - P. 1008-1015.

175 Kurmangazhy G., Tazhibayeva S., Lakhbayeva Zh., Artykova D., Musabekov K. Sorption properties of magnetic composites of bentonite // 3rd Conferene on Green and sustainable Chemistry. - Berlin, 2018. -45 p.

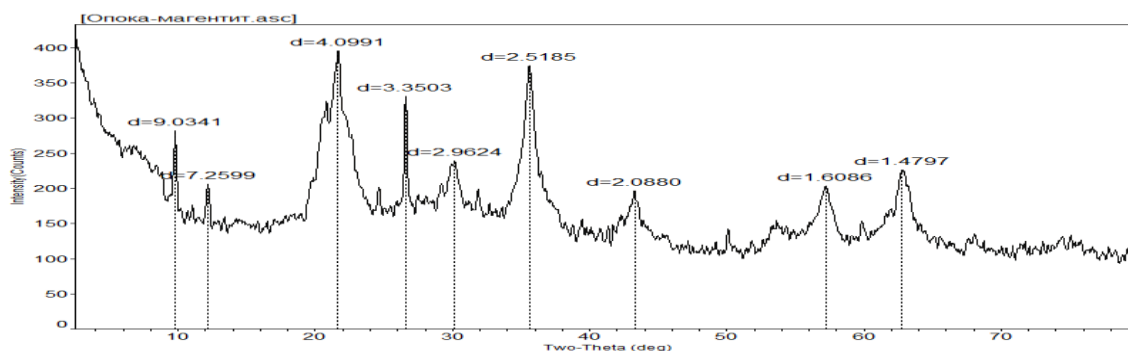
176 Құрманғажы Г., Тәжібаева С.М., Мұсабеков Қ.Б., Жақыпбаев Б.Е., Сыдықбаева С.А. Опока сазының адсорбциялық қасиеттері // ЖМУ Хабаршысы. -2019. -№ 4 (92). - 23-28 б.

## ҚОСЫМША А

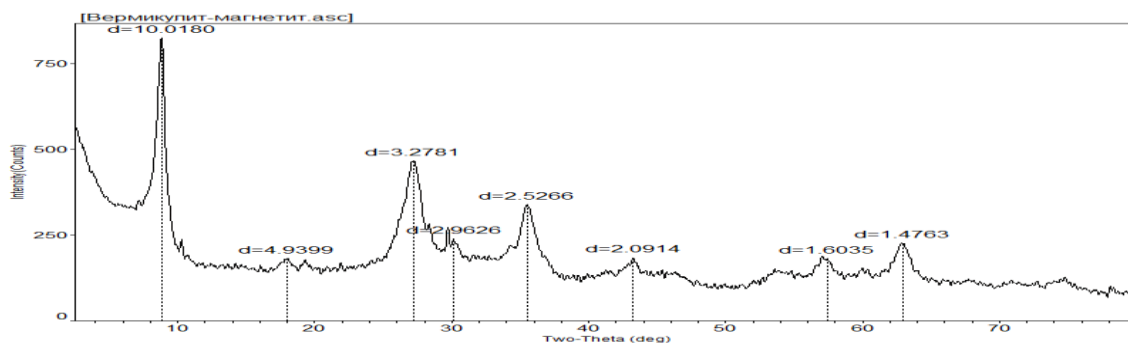
### Саз-магнетит композиттерінің рентгендифрактометрлік түсірілімдері



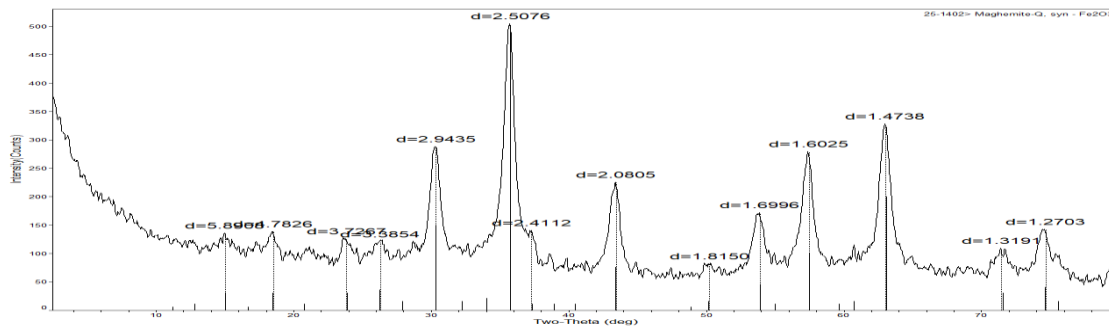
(а)



(ә)



(б)



(в)

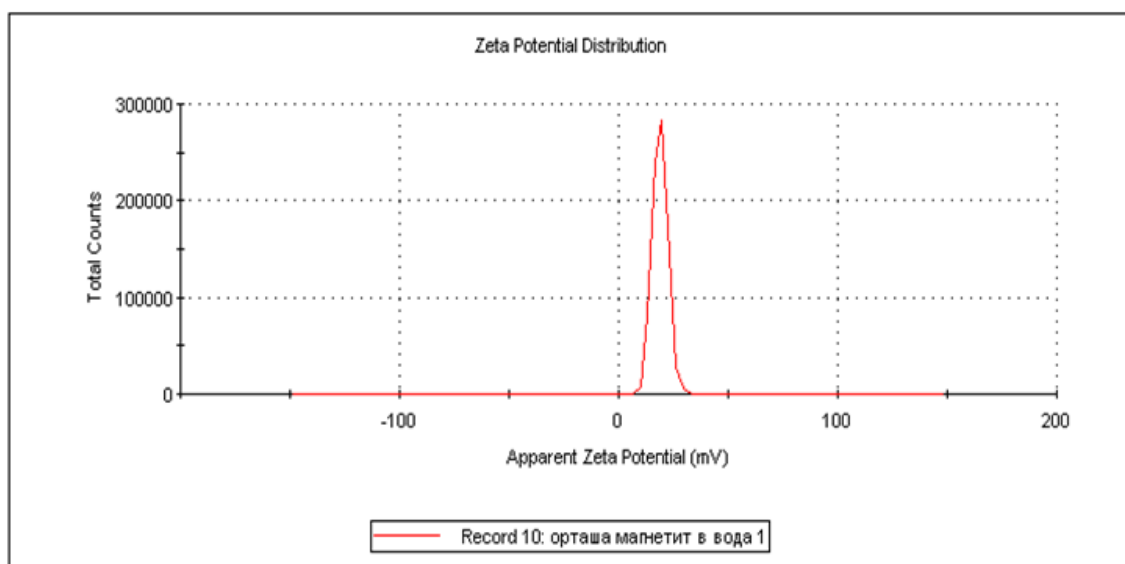
а-БМК; ә-ОМК; б-ВМК; в-магнетит

Сурет А 1- Композиттердің дифрактограммалары

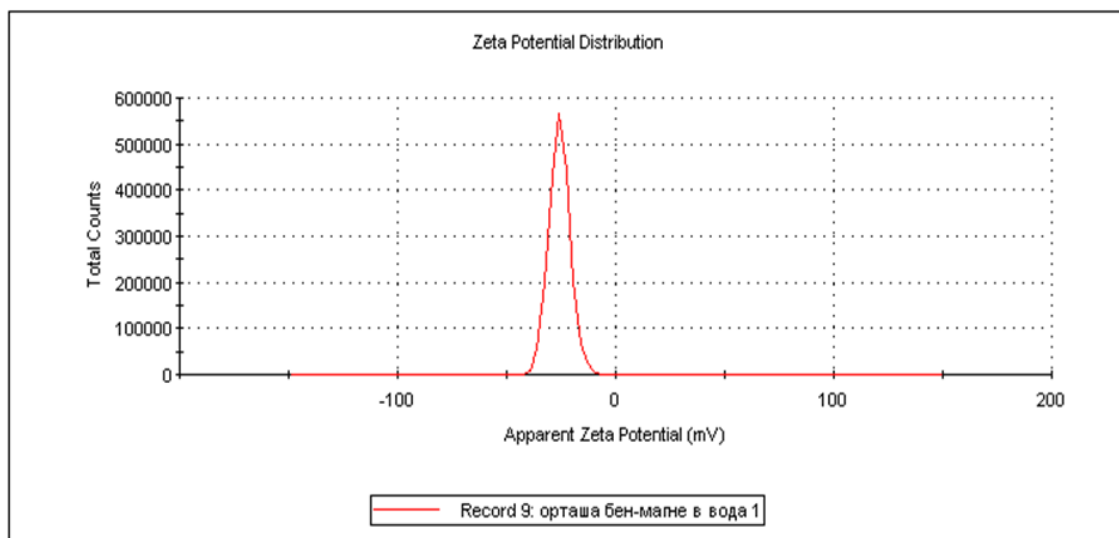
## ҚОСЫМША Ә

### Саз–магнетит композиттерінің $\zeta$ -потенциалы

	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)	Магнетит
<b>Zeta Potential (mV):</b> 19.1	<b>Peak 1:</b> 18.9	100.0	3.50	
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 3.21	<b>Peak 2:</b> 0.00	0.0	0.00	
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.104	<b>Peak 3:</b> 0.00	0.0	0.00	
<b>Result quality : Good</b>				



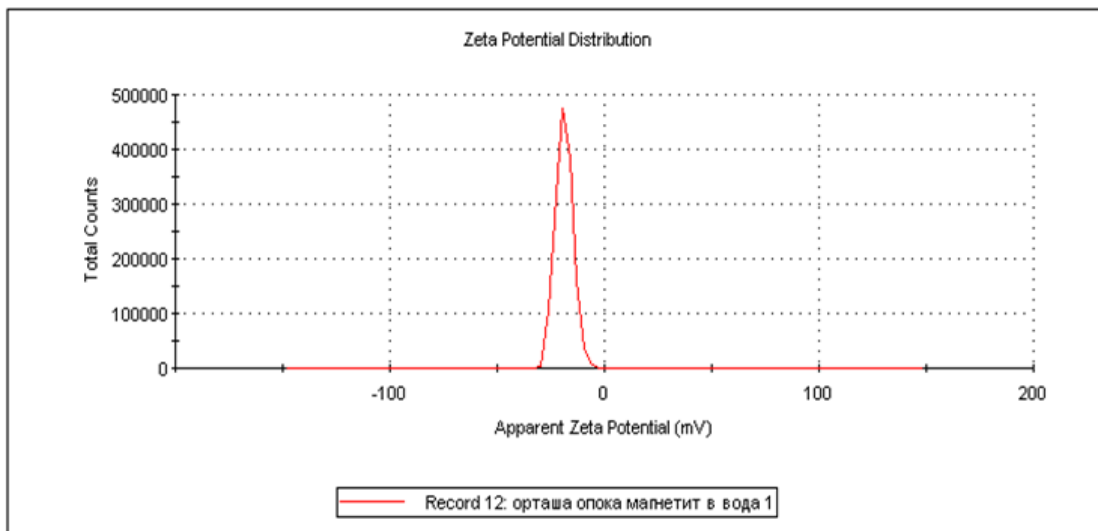
	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)	БМК
<b>Zeta Potential (mV):</b> -25.7	<b>Peak 1:</b> -25.7	100.0	4.82	
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 4.59	<b>Peak 2:</b> 0.00	0.0	0.00	
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.0610	<b>Peak 3:</b> 0.00	0.0	0.00	
<b>Result quality : Good</b>				



	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV):</b> -18.9	<b>Peak 1:</b> -18.8	100.0	4.01
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 3.98	<b>Peak 2:</b> 0.00	0.0	0.00
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.221	<b>Peak 3:</b> 0.00	0.0	0.00

OMK

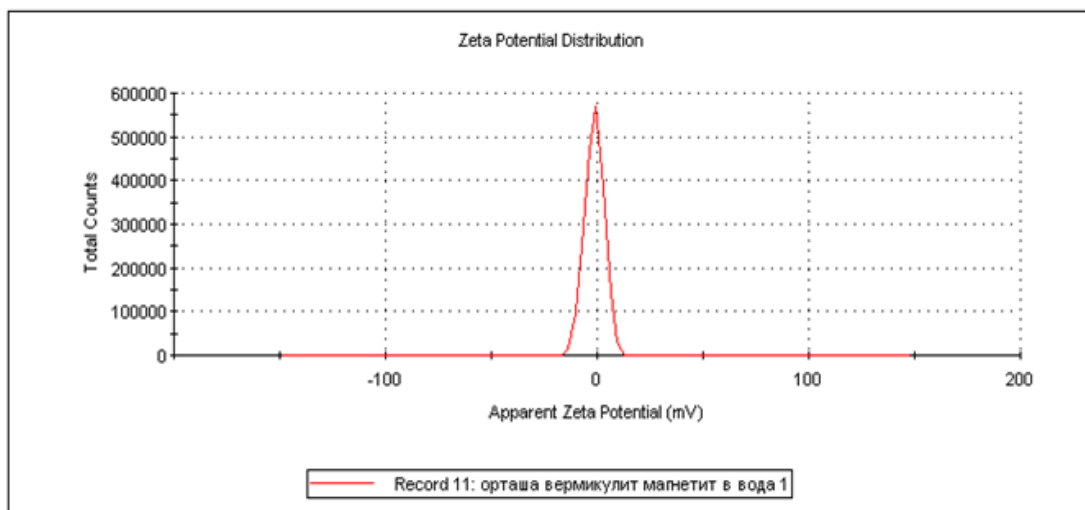
Result quality : **Good**



	Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
<b>Zeta Potential (mV):</b> -1.34	<b>Peak 1:</b> -1.30	100.0	4.51
<b>Zeta Deviation (mV):</b> 4.36	<b>Peak 2:</b> 0.00	0.0	0.00
<b>Conductivity (mS/cm):</b> 0.432	<b>Peak 3:</b> 0.00	0.0	0.00

BMK

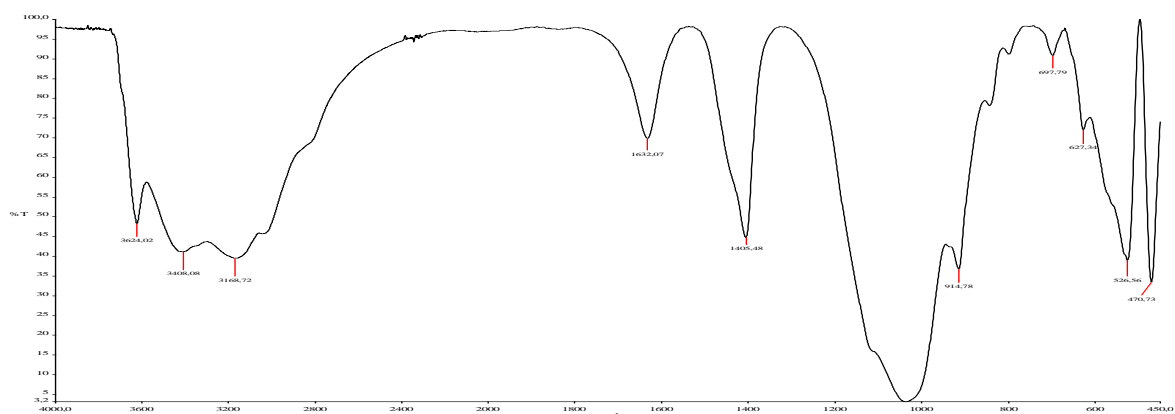
Result quality : **Good**



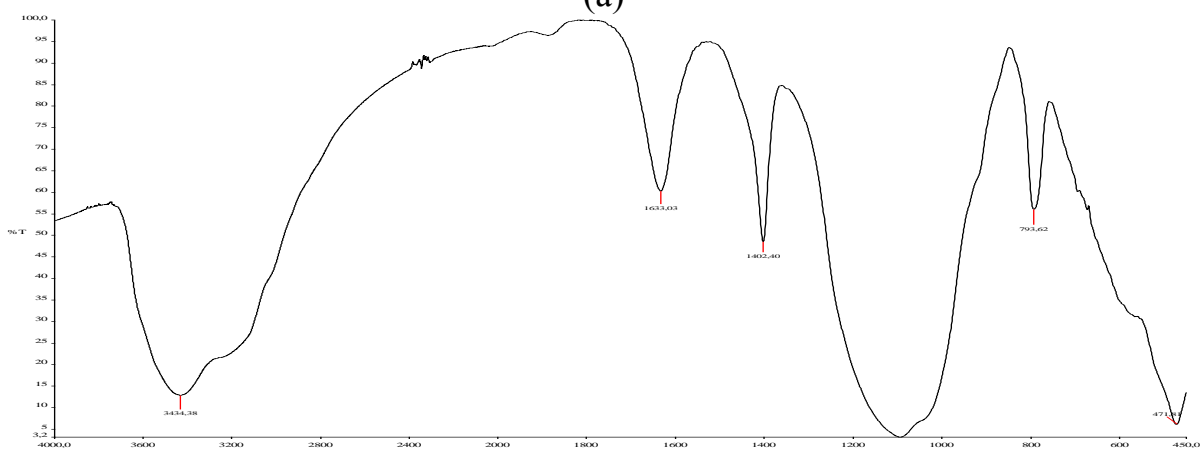
Сурет Ә 1 – Сорбенттердің  $\zeta$ -потенциалы

# ҚОСЫМША Б

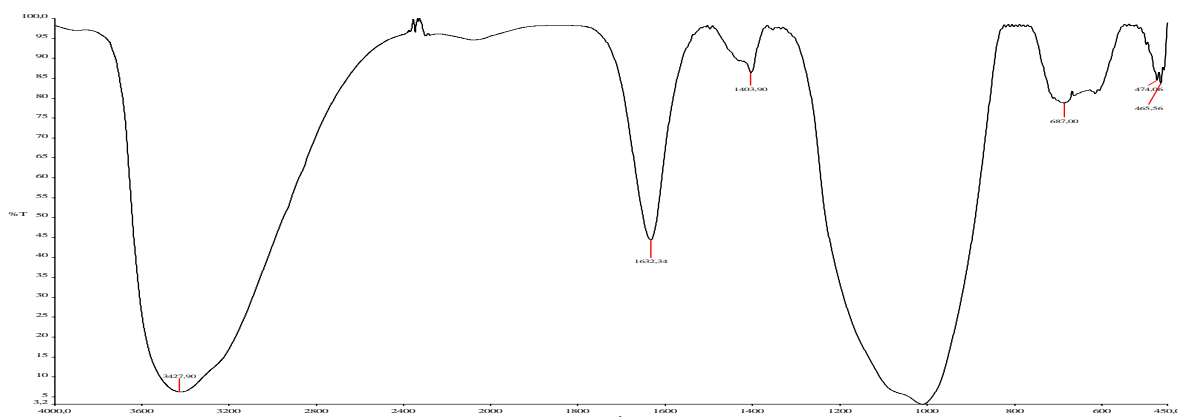
## Саз-магнетит композиттері мен адсорбаттардың ИҚ-спектрлері



(а)



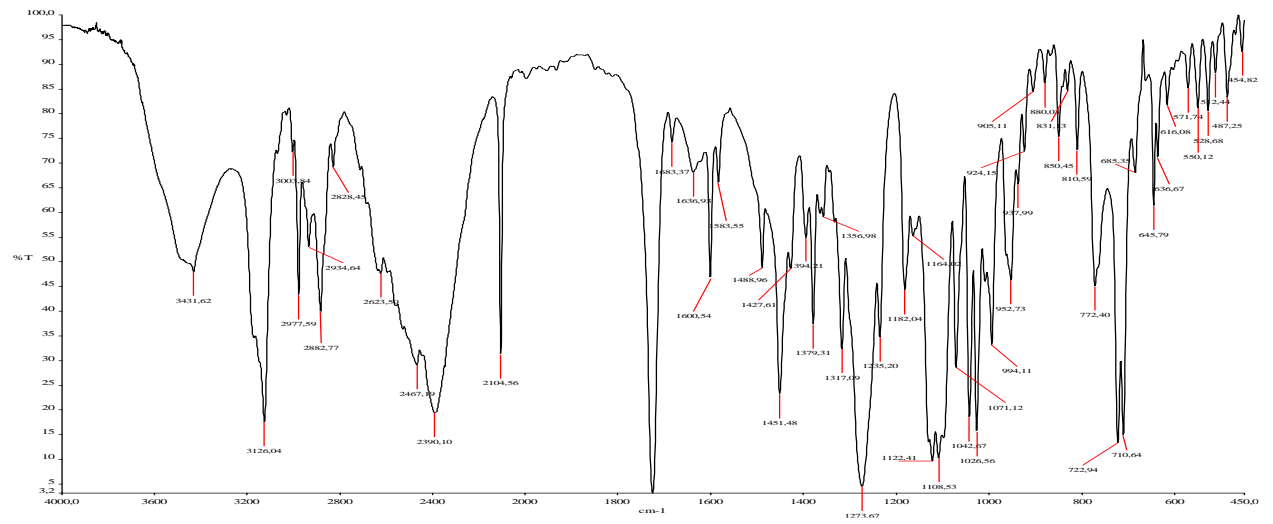
(ә)



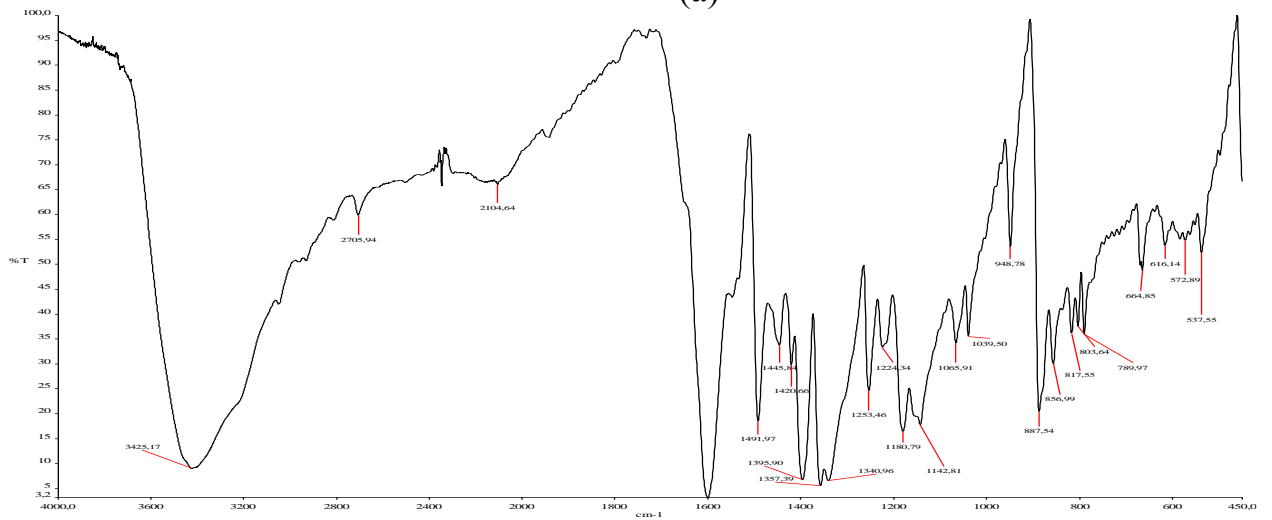
(б)

а-БМК; ә-ОМК; б-ВМК

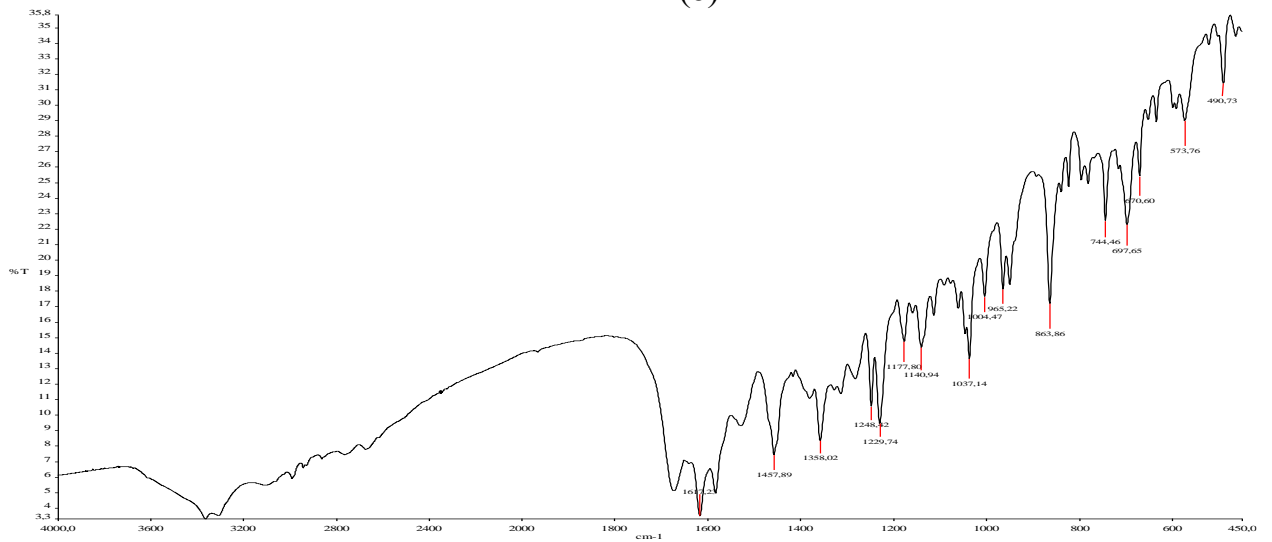
Сурет Б 1- Композиттердің ИҚ-спектрлері



(a)



(a)



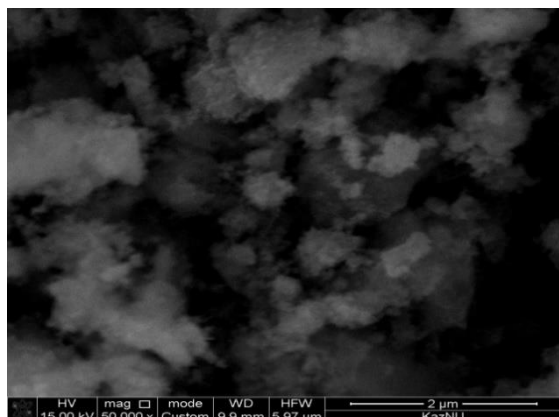
(б)

а-МК; ә-казкаин; б-тетрациклин

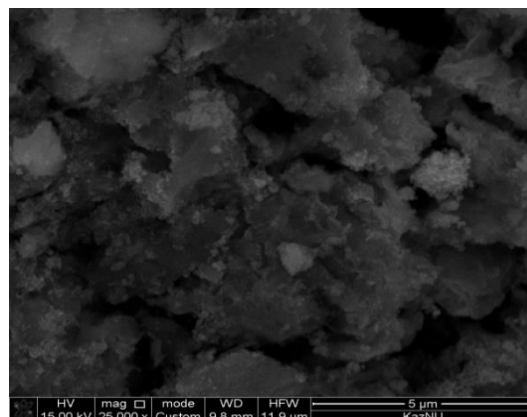
Сурет Б. 2 – Адсорбаттардың ИҚ-спектрлері



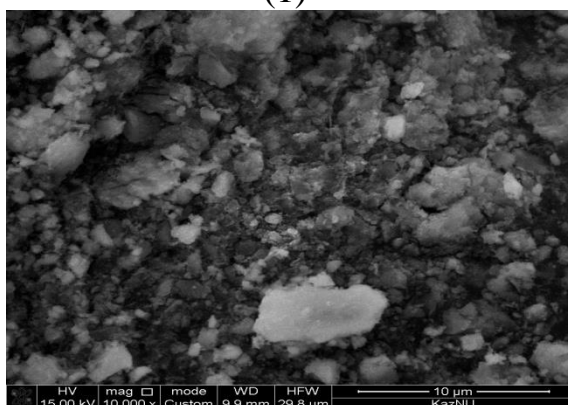
**ҚОСЫМША В**  
**Адсорбаттар сорбциясынан кейінгі композиттердің СЭМ түсірілімдері**



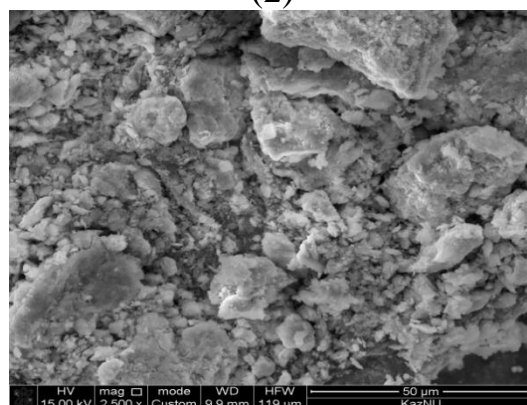
(1)



(2)



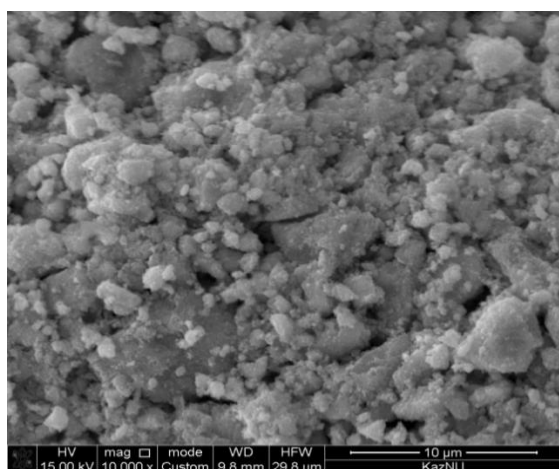
(3)



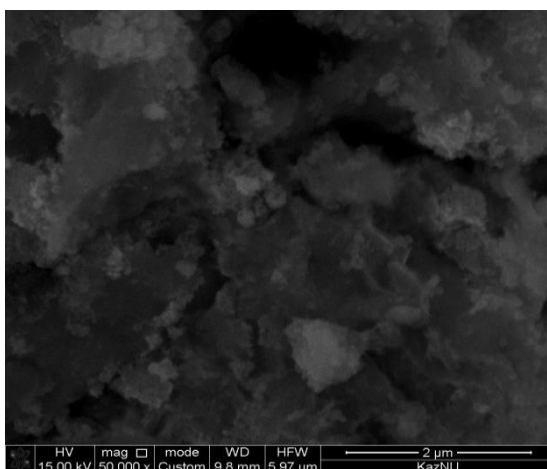
(4)

1- магнетит; 2-БМК; 3-ОМК; 4-ВМК

Сурет В. 1– Метилен көгінің сорбциясынан кейінгі саз–магнетит композиттерінің СЭМ түсірілімдері



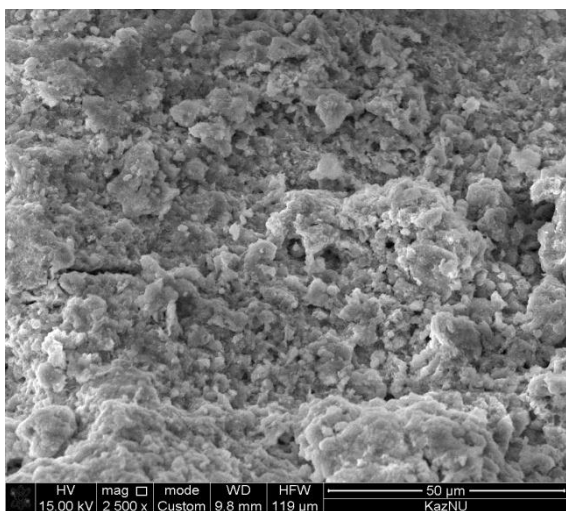
(1)



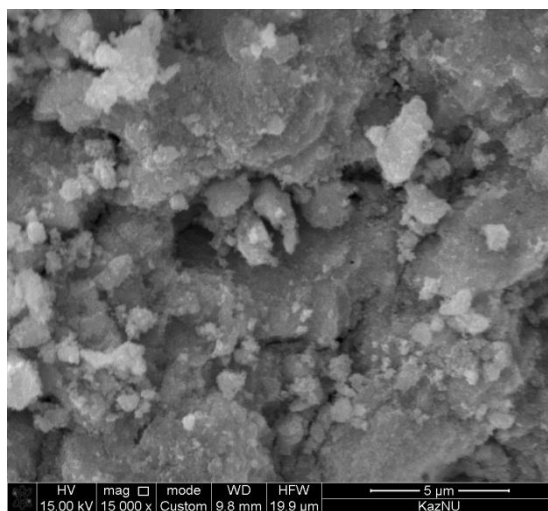
(2)

1-БМК; 2-ОМК

Сурет В. 2 – Қазқайынның сорбциясынан кейінгі саз–магнетит композиттерінің СЭМ түсірілімдері



(1)



(2)

1-БМК; 2-ОМК

Сурет В. 3 – Тетрациклиннің сорбциясынан кейінгі саз–магнетит  
композиттерінің СЭМ түсірілімдері