



Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

mgr Amanda Magdalena Kulpa-Koterwa

**Modyfikowane nanocząstki magnetyczne (Fe_3O_4) –
synteza, charakterystyka oraz wykorzystanie do wiązania
wybranych jonów metali**

Promotor:

dr hab. Paweł Lucjan Niedziałkowski, prof. UG

*Praca doktorska wykonana
w Katedrze Chemii Analitycznej*

Gdańsk 2023

*Mojemu promotorowi,
Panu dr hab. Pawłowi Niedziałkowskiemu, prof. UG,
pragnę serdecznie podziękować za opiekę naukową,
nieocenioną pomoc, poświęcony czas oraz życzliwość
podczas powstawania niniejszej pracy.*

***Wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom**
Katedry Chemii Analitycznej
dziękuję za konstruktywne dyskusje, wspaniałą atmosferę
oraz pomoc w rozwiązywaniu problemów,
nie tylko tych naukowych.*

***Tacie Grzegorzowi,**
dziękuję za opiekę oraz nieustanne
wsparcie w dążeniu do celu.*

***Mojemu mężowi Adrianowi oraz Przyjaciółom**
dziękuję za miłość, wsparcie
oraz ogromną wiarę w moje możliwości.*

*„Trzeba mieć wytrwałość i wiarę w siebie.
Trzeba wierzyć, że człowiek jest do czegoś
zdolny i osiągnąć to za wszelką cenę.”*

Maria Skłodowska-Curie

Spis treści

Wykaz stosowanych symboli i skrótów.....	6
WPROWADZENIE.....	8
CZEŚĆ LITERATUROWA	10
1. Terminologia nanomateriałów i nanocząstek	10
2. Nanocząstki Fe ₃ O ₄ – stan wiedzy	11
2.1. Struktura i właściwości	12
2.1.1. Struktura krystaliczna	12
2.1.2. Właściwości magnetyczne	13
2.2. Metody syntezy	14
2.2.1. Rozkład termiczny	16
2.2.2. Metoda współstrącania.....	17
2.2.3. Metoda mikroemulsji	19
2.2.4. Metoda sonochemiczna.....	19
2.2.5. Metoda zol-żel.....	20
2.2.6. Metoda hydrotermalna	20
2.2.7. Metoda elektrochemiczna	21
2.3. Nanostruktury typu rdzeń-powłoka	21
2.4. Zastosowanie.....	23
2.4.1. Modyfikowane nanocząstki Fe ₃ O ₄ jako adsorbenty jonów metali ciężkich.....	24
3. Techniki badawcze w charakterystyce nanocząstek Fe ₃ O ₄	28
CEL PRACY	31
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	33
1. Synteza nanomateriałów na bazie Fe ₃ O ₄	33
2. Aparatura i metodyka badań	35
ANALIZA I Dyskusja Wyników.....	39
1. Charakterystyka nanokompozytów Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -R.....	39
1.1. Morfologia i wielkość	39
1.2. Skład i struktura	39
1.3. Stabilność koloidu i hydrofilowość modyfikowanej powierzchni.....	41
2. Badania elektrochemiczne	44
2.1. Wpływ obecności grup funkcyjnych na powierzchni nanocząstek Fe ₃ O ₄ na wiązanie jonów Cd ²⁺ , Pb ²⁺ i Cu ²⁺	45

2.2.	Aktywność nanocząstek Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDTA w roztworze	46
2.3.	Kinetyka wiązania jonów Cd ²⁺ , Pb ²⁺ i Cu ²⁺ przez nanocząstki Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -R	47
2.4.	Stopień wiązania jonów Cd ²⁺ , Pb ²⁺ i Cu ²⁺ za pomocą nanocząstek Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -R z roztworu	48
2.5.	Magnetyczna izolacja jonów Cd ²⁺ , Pb ²⁺ i Cu ²⁺ związanych przez nanocząstki Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -cyclen	50
2.6.	Sorpcja oraz desorpcja jonów Cu ²⁺ z nanocząstek Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -N ₃	51
	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	52
	BIBLIOGRAFIA	56
	STRESZCZENIE.....	61
	DISSERTATION ABSTRACT	63
	MATERIAŁY DODATKOWE	65
1.	Załącznik 1	66
2.	Załącznik 2	79
3.	Załącznik 3	92
4.	Załącznik 4	106
	DOROBEK NAUKOWY I DZIAŁALNOŚĆ POZANAUKOWA	126
1.	Publikacje z listy filadelfijskiej	126
2.	Rozdziały w monografii	126
3.	Inne prace opublikowane	127
4.	Wystąpienia konferencyjne	127
4.1.	Referaty	127
4.2.	Postery	128
5.	Uczestnictwo w projektach i grantach	129
6.	Nagrody i osiągnięcia	130
7.	Działalność pozanaukowa	130
	OŚWIADCZENIA	131

Wykaz stosowanych symboli i skrótów

AFM	mikroskop sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscope</i>)
APTES	3-(aminopropyl)trietyloksysilan (ang. <i>(3-Aminopropyl)triethoxysilane</i>)
BET	izoterma Brunauera, Emmetta i Tellera (ang. <i>Brunauer Emmet Teller Isotherm</i>)
BSI	brytyjska instytucja normalizacyjna (ang. <i>British Standards Institution</i>)
CE	elektroda pomocnicza (ang. <i>counter electrode</i>)
CS	chitozan (ang. <i>chitosan</i>)
DF	współczynnik rozcieńczenia (ang. <i>dilution factor</i>)
DLS	dynamiczne rozpraszanie światła (ang. <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DMSA	kwas mezo-2,3-dimerkaptobursztynowy (ang. <i>meso- 2,3-dimercapto-succinic acid</i>)
DPASV	różnicowa pulsowa anodowa woltamperometria strippingowa (ang. <i>Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry</i>)
DPV	różnicowa woltamperometria pulsowa (ang. <i>Differential Pulse Voltammetry</i>)
EDTA	kwasi (etylenodiamino)tetraoctowy (ang. <i>ethylenediaminetetraacetic acid</i>)
ELS	elektroforetyczne rozpraszanie światła (ang. <i>Electrophoretic Light Scattering</i>)
EtOH	etanol (ang. <i>ethanol</i>)
FT-IR	spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (ang. <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GC	węgiel szklisty (ang. <i>glassy carbon</i>)
HCGs	układy heterocykliczne (ang. <i>heterocyclic groups</i>)
HDME	wisząca rtęciowa elektroda kroplowa (ang. <i>Hanging Mercury Drop Electrode</i>)
j. arb.	jednostka arbitralna (ang. <i>arb.u.- arbitrary unit</i>)
MA	kwasi 2-hydroksybutano-1,4-diowy – kwasi jabłkowy (ang. <i>2- hydroxybutane-1,4-dioic acid – malic acid</i>)
MNPs	magnetyczne nanocząstki Fe ₃ O ₄ (od ang. <i>magnetic nanoparticles</i>)
NPs	nanocząstki (od ang. <i>nanoparticles</i>)
NTDA	dibezwodnik naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksylowy (ang. <i>1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic-dianhydride</i>)
PAANa	poliakrylan sodu (ang. <i>sodium polyacrylate</i>)

PAM	poliakrylamid (ang. polyacrylamide)
PEG	glikol polietylenowy (ang. <i>polyethylene glycol</i>)
PEI	polietylenoimina (ang. <i>polyethylenimine</i>)
PTA	kwas (2-pirymidyltio)octowy (ang. <i>(2-pyrimidylthio)acetic acid</i>)
Py	pirydyna (ang. <i>pyridine</i>)
Pya	pirazyna (ang. <i>pyrazine</i>)
Pyd	pirydazyna (ang. <i>pyridazine</i>)
Pym	pirimidyna (ang. <i>pyrimidine</i>)
RA	spektroskopia Ramana (ang. <i>Raman Spectroscopy</i>)
RE	elektroda odniesienia (ang. <i>reference electrode</i>)
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SPION	superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza (ang. <i>superparamagnetic iron oxide nanoparticles</i>)
SQUID	nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (ang. <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TEOS	tetraetoksylan (ang. <i>tetraethyl orthosilicate</i>)
TETA	trietylenotetramina (ang. <i>triethylenetetramine</i>)
TGA	analiza termogravimetryczna (ang. <i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)
VSM	magnetometr wibracyjny (ang. <i>Vibrating Sample Magnetometer</i>)
WCA	kąt zwilżania (ang. <i>water contact angle</i>)
WE	elektroda pracująca (ang. <i>working electrode</i>)
XAS	rentgenowska spektroskopia adsorpcyjna (ang. <i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XPS	spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRPD	proszkowa dyfraktometria rentgenowska (ang. <i>X-ray Powder Diffraction</i>)

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich kilku dziesięcioleci obserwuje się ciągły wzrost zanieczyszczenia środowiska jonami metali ciężkich takimi jak: kadm, rtęć, ołów, miedź czy cynk. Mimo iż występują naturalnie to działania antropogeniczne, takie jak: działalność technologiczna, rafinacja, spalanie węgla i odpadów, stosowanie nawozów i pestycydów oraz transport wzmagają ich dystrybucję w środowisku. Nieustanne narażenie na obecność jonów metali ciężkich prowadzi do bioakumulacji w łańcuchu troficznym a tym samym osłabienia barier biologicznych, co ma negatywny wpływ na zdrowie człowieka ze względu na ich niską biodegradowalność, potencjalne działanie rakotwórcze i mutagenność.

Dotychczas stosowano wiele metod remediacji jonów metali ze środowiska m.in.: filtrację membranową, osmozę, wymianę jonową, ekstrakcję cieczami jonowymi, fotokatalizę, biosorpcję, fitoremediację, wytrącanie i koagulację czy elektrokoagulację. Jednak technologie konwencjonalne mimo swoich znaczących zalet, niosą za sobą wiele wad takich jak: wysokie koszty, skomplikowane procesy, wytwarzanie wtórnych zanieczyszczeń czy niska selektywność. Dlatego jako alternatywę naukowcy wykorzystali proces adsorpcji ze względu na jego szeroki potencjał roboczy, prostotę, dobrą wydajność, zdolność do regeneracji materiału i usuwania śladowych stężeń zanieczyszczeń oraz niskie koszty. Szeroka gama materiałów stosowanych jest jako adsorbenty jonów metali m.in. pumeks, kompozytowe adsorbenty mineralne, adsorbenty na bazie pektyny, szkielety organiczne i metaloorganiczne, polimery i biopolimery, materiały węglowe: węgiel aktywny, tlenek grafenu czy nanorurki węglowe oraz wiele innych.

Jednakże wśród wielu grup badawczych dużą popularnością cieszą się różne adsorbenty w skali nano ze względu na ich dużą powierzchnię właściwą, dużą ruchliwość w roztworze, reaktywność, dobrą zdolność adsorpcji, a w konsekwencji wysoką skuteczność. Szczególną grupę nanoadsorbentów stanowią te o właściwościach magnetycznych, zwłaszcza na bazie tlenku żelaza Fe_3O_4 , ze względu na możliwość łatwej i szybkiej izolacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Ponadto nanocząstki kompozytowe typu rdzeń-powłoka $Fe_3O_4@SiO_2$ stanowią doskonałą platformę do dalszych funkcjonalizacji, co prowadzi do otrzymania materiałów o szerokim zastosowaniu i selektywności. Mimo iż znanych jest wiele modyfikowanych

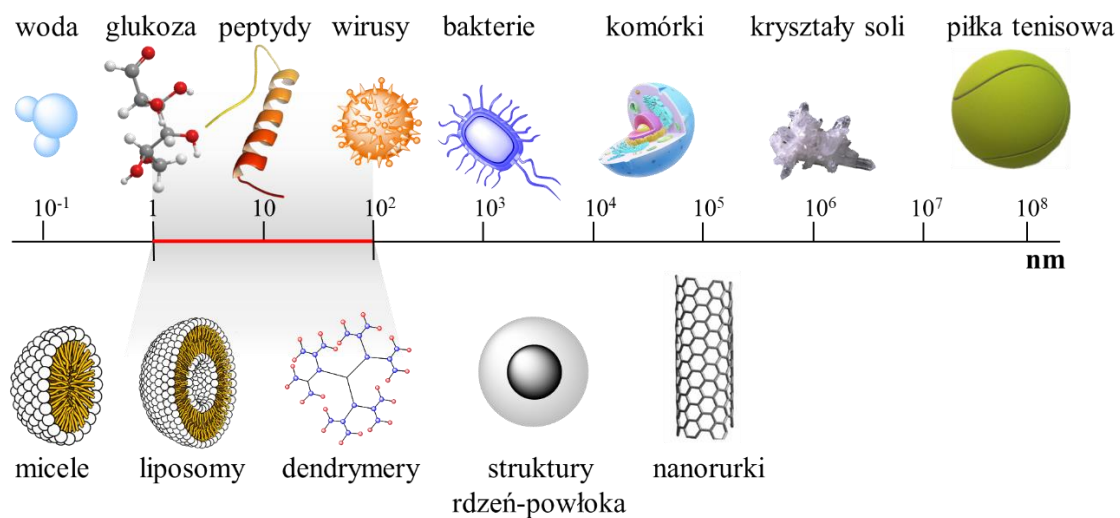
adsorbentów opartych na $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ jonów metali ciężkich to poszukiwanie nowych i selektywnych kompozytów jest nadal aktualne.

Badania opisane w niniejszej pracy obejmują projektowanie oraz syntezę funkcjonalizowanych nanostruktur typu rdzeń-powłoka opartych na magnetycznym Fe_3O_4 . Następnie przeprowadzono szeroką charakterystykę otrzymanych nanocząstek za pomocą technik takich jak: SEM, TEM, FT-IR, XPS, XRPD oraz pomiar potencjału zeta i kąta zwilżania. Ponadto, przeprowadzono szereg eksperymentów elektrochemicznych, mających na celu zbadanie zdolności wiążących funkcjonalizowanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -R wobec wybranych jonów metali ciężkich tj. Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} .

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Terminologia nanomateriałów i nanocząstek

Nanometr (nm) według Międzynarodowego Układu Jednostek Miar SI to jednostka odpowiadająca miliardowej części metra (10^{-9} m). Nanomateriały natomiast to indywidua o długości od 1 do 100 nm, przynajmniej w jednym z wymiarów, jednak powszechnie przyjęto, że mają one średnicę od 1 do 100 nm (Rysunek 1).



Rysunek 1. Porównanie rozmiarów wybranych obiektów w skali nano [1].

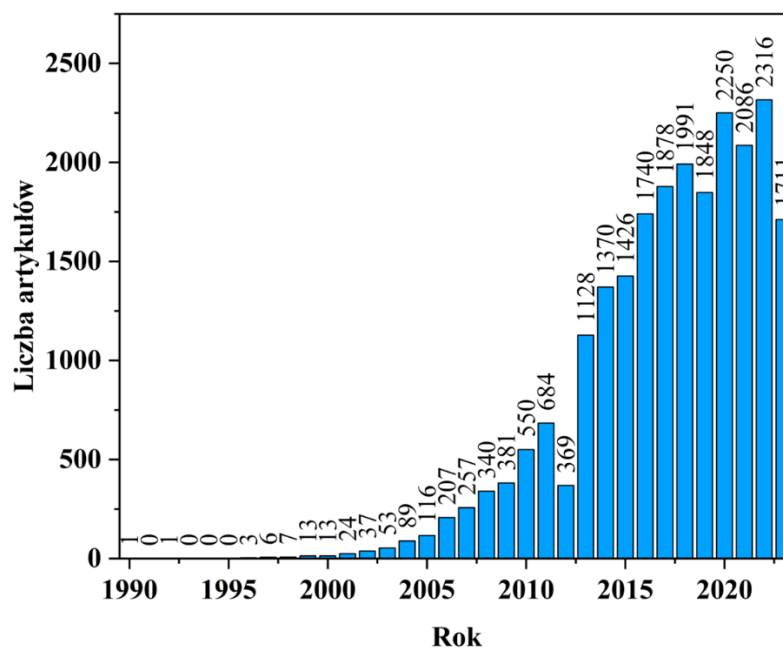
Niemniej jednak nie istnieje jedna, międzynarodowo akceptowalna definicja nanomateriałów. Różne organizacje mają odrębne opinie na temat stosowanej terminologii nanomateriałów [2]. Brytyjska Instytucja Normalizacyjna BSI (ang. *British Standards Institution*) zaproponowała następujące definicje terminów naukowych [3]:

Nanoskala	zakres wielkości od około 1 do 100 nm.
Nanonauka	nauka i badanie materii w nanoskali, która zajmuje się zrozumieniem ich wielkości i właściwości zależnych od struktury.
Nanotechnologia	kontrola materii w wymiarze nanoskali poprzez wykorzystanie wiedzy naukowej o różnych zastosowaniach przemysłowych i biomedycznych.
Nanomateriał	materiał z dowolną strukturą wewnętrzną lub zewnętrzną w wymiarze nanoskali.
Nano-obiekt	materiał, który posiada jeden lub więcej peryferyjnych wymiarów w nanoskali.

Nanocząstka	nano-obiekt z trzema zewnętrznymi wymiarami w nanoskali. Natomiast terminy nanopręt lub nanopłytką używane są zamiennie, gdy najdłuższa i najkrótsza długość osi nano-objektu są różne.
Nanowłókno	stosuje się, gdy w nanomateriale występują dwa podobne zewnętrzne wymiary w nanoskali, a trzeci stanowi większy wymiar.
Nanokompozyt	struktura wielofazowa z co najmniej jedną fazą w wymiarze nanoskali.
Nanostruktura	połączenie ze sobą części składowych w obszarze nanoskali.

2. Nanocząstki Fe₃O₄ – stan wiedzy

Pierwsza praca naukowa, dotycząca tlenków żelaza, w tym magnetytu Fe₃O₄, została opublikowana w 1916 roku przez R.B. Sosman'a i J.C. Hostetter'a [4]. Od lat 90. obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania magnetycznym tlenkiem żelaza. Na podstawie bazy Scopus, największą liczbę publikacji ze wzorem sumarycznym magnetytu „Fe₃O₄” w tytule, odnotowano w 2020 roku i było to aż 1991 prac [5].



Rysunek 2. Liczba artykułów wyszukanych w bazie Scopus z frazą „Fe₃O₄ nanoparticles” zawartą w tytule, w poszczególnych latach (dane z 17.09.2023).

Pierwszy artykuł zawierający w tytule frazę „Fe₃O₄ nanoparticles” (pl. *nanocząstki Fe₃O₄*) odnotowano w 1998 roku i dotyczył syntezy nanomagnetytu oraz jego właściwości magnetoreologicznych [6]. W kolejnych latach zainteresowanie

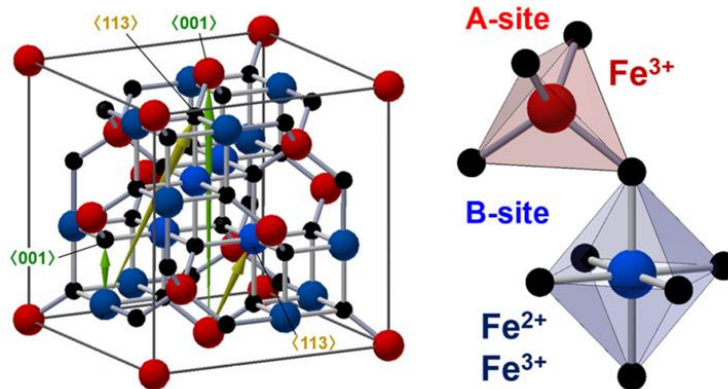
magnetycznymi nanocząstkami Fe_3O_4 (MNPs) stale wzrastało. Świadczy o tym rosnąca liczba artykułów opisująca to zagadnienie. W roku 2022 odnotowano maksymalną liczbę prac (2316 artykułów), których tytuł zawierał frazę „ Fe_3O_4 nanoparticles” (Rysunek 2). Nie może to jednak dowieść stanu rzeczywistej aktywności badaczy w tej dziedzinie, gdyż jest to jedynie fragment danych obrazujący zainteresowanie tematem.

2.1. Struktura i właściwości

Kilkadziesiąt lat badań sprawiło, że tlenek żelaza(III, II) stał się jednym z najlepiej scharakteryzowanych tlenków metali. Magnetyt to tlenek o wzorze ogólnym Fe_3O_4 , który zawiera jony żelaza na różnych stopniach utlenienia w stosunku stechiometrycznym $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 1:2. Jest to czarne ciało stałe o gęstości $5,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, twardości w skali Mohsa 5, temperaturze topnienia w zakresie $1583\text{--}1597 \text{ }^\circ\text{C}$, temperaturze wrzenia $2623 \text{ }^\circ\text{C}$ oraz temperaturze Néela (Curie) $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [7].

2.1.1. Struktura krystaliczna

Fe_3O_4 , pod względem budowy krystalicznej, posiada strukturę spinelu o wzorze ogólnym AB_2O_4 krystalizującego w układzie sześciennym (grupa przestrzenna $Fd-3m$). Komórka elementarna oparta jest na siatce 32 ściśle upakowanych, ściennie centrowanych anionów tlenkowych O^{2-} (sieć fcc), pomiędzy którymi znajduje się 8 luk tetraedrycznych i 16 oktaedrycznych. Rozmieszczenie kationów w lukach może być różne w zależności od ich promieni oraz preferowanych liczb koordynacyjnych. Na tej podstawie można wyróżnić strukturę normalnego oraz odwróconego spinelu. W budowie spinelu normalnego kationy dwuwartościowe zapełniają luki tetraedryczne, natomiast trójwartościowe – oktaedryczne. Magnetyt reprezentuje spinel odwrócony, gdzie luki tetraedryczne A obsadzone są jonami Fe^{3+} , natomiast luki oktaedryczne B mieszaniną jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w stosunku 1:1, dzięki czemu jego wzór można przedstawić w bardziej dokładnej formie $\text{Fe}^{3+}_{\text{tet}}\text{Fe}^{2+}_{\text{okt}}\text{Fe}^{3+}_{\text{okt}}\text{O}_4$ (Rysunek 3) [8–10].



Rysunek 3. Schemat budowy komórki elementarnej magnetytu [11].

Ponadto w materiale objętościowym w sieci oktaedrycznej, powyżej temperatury Verwey’a, około 118–120 K, elektrony przeskakują między jonami Fe^{3+} i Fe^{2+} (pozycje oktaedryczne), co wpływa na jego dobre przewodnictwo cieplne.

2.1.2. Właściwości magnetyczne

Wszystkie znane substancje chemiczne wykazują pewne właściwości magnetyczne lub ich brak. W większości przypadków są to cząstki niemagnetyczne bądź o znikomym magnetyzmie. Magnetycznymi natomiast nazywamy te substancje, które w temperaturze standardowej wykazują właściwości ferromagnetyczne, antyferromagnetyczne, ferrimagnetyczne lub superparamagnetyczne w zależności od struktury elektronowej i trwałego momentu magnetycznego (Tabela 1) [12].

Tabela 1. Porównanie rodzajów magnetyzmu wraz z przykładami [13].

Ferromagnetyk	Antyferromagnetyk	Ferrimagnetyk
momenty magnetyczne ustawione równoległe	momenty magnetyczne ustawione antyrównoległe	momenty magnetyczne ustawione antyrównoległe, ale nierównoważące się
Fe, Co, Ni, Ga	MnO, FeO, CoO, FeMn, NiO, MnS, MnF ₂	Fe₃O₄ , PbFe ₁₂ O ₁₉ , BaFe ₁₂ O ₁₉ , BaO·6Fe ₂ O ₃ , SrO·6Fe ₂ O ₃

W ferromagnetykach momenty magnetyczne ustawione są równoległe, co skutkuje dużym wypadkowym momentem magnetycznym. Oddziaływanie między momentami magnetycznymi prowadzi do występowania różnego od zera, spontanicznego namagnesowania sieci poniżej charakterystycznej temperatury, zwanej temperaturą

Curie. Antyferromagnetyki charakteryzują się obecnością dwóch podsieci zbudowanych z równej liczby jednakowych co do wartości momentów magnetycznych ustawionych antyrównolegle, co skutkuje zerowym wypadkowym momentem magnetycznym [12].

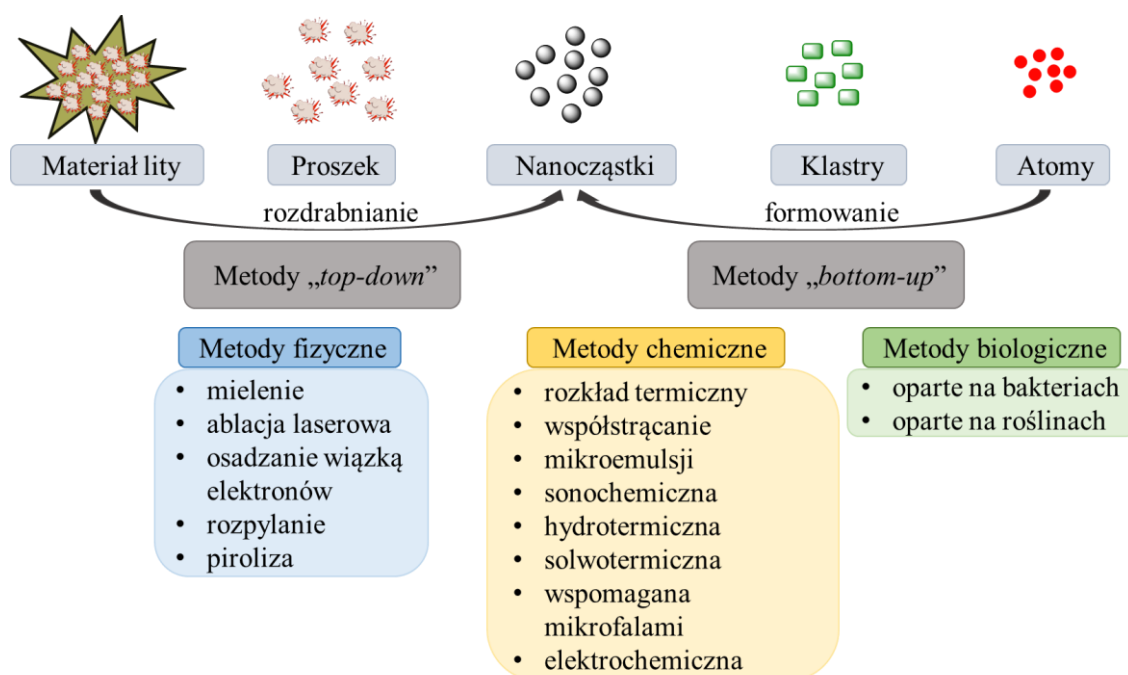
Magnetyczną cechą charakterystyczną dla Fe_3O_4 jest ferrimagnetyzm. Ferrimagnetyki również cechuje obecność dwóch sieci, lecz skierowanych przeciwnie. Jedna z podsieci wykazuje większy moment magnetyczny niż druga, w związku z czym wypadkowy moment magnetyczny jest różny od zera [14]. Właściwości te zmieniają się, gdy magnetyt występuje w skali nano, zyskuje wówczas właściwości superparamagnetyczne, dlatego MNPs literaturowo określa się mianem SPION (ang. *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*). Oznacza to, że każda nanocząstka jest pojedynczą domeną magnetyczną, której orientacja przestrzenna wypadkowego momentu magnetycznego jest nieuporządkowana, a ich magnetyzacja wypadkowa może bezustannie, losowo zmienić swój kierunek pod wpływem temperatury. Czas pomiędzy takimi dwoma kolejnymi przewrotami nazywany jest czasem relaksacji Néela [15].

Przyjmuje się, że cząstki są w stanie superparamagnetycznym, kiedy w zerowym polu zewnętrznym, czas użyty do pomiaru namagnesowania SPION jest znacznie dłuższy niż czas relaksacji Néela, a ich średnie namagnesowanie wydaje się równe zeru. Natomiast w obecności zewnętrznego pola magnetycznego, kierunek magnesowania cząstek jest wymuszony zgodnie z kierunkiem linii sił pola. W praktyce zjawisko to polega na nadaniu cech magnetycznych nanomateriałom po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, a ich wygaszeniu po usunięciu jego źródła. Układ taki zachowuje się jak paramagnetyk, jednak podatność magnetyczna superparamagnetyku jest znacznie większa niż paramagnetyków [16]. Właściwości superparamagnetyczne nanocząstek magnetytu zależą przede wszystkim od rozmiaru nanokrystalitów, modyfikacji ich powierzchni oraz stopnia aglomeracji [17].

2.2. Metody syntezy

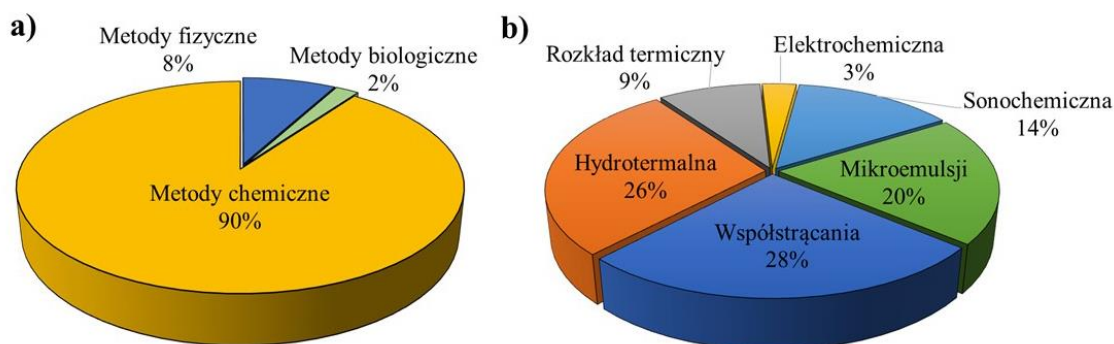
Metody syntezy nanocząstek Fe_3O_4 można podzielić, ze względu na kierunek organizacji materii, na: top-down i bottom-up oraz ze względu na charakter zachodzących procesów na metody: fizyczne, chemiczne oraz biologiczne [18]. Metody top-down charakteryzują się otrzymywaniem nanocząstek poprzez redukcję rozmiaru materiału wyjściowego. Zaliczane są do nich metody fizyczne i są to najczęściej metody mechaniczne wykorzystywane do produkcji nanocząstek na dużą skalę, polegające na

rozdrobieniu materiału na mniejsze elementy [19]. Wśród nich można wyróżnić: ścieranie [20,21], ablację laserową [22,23], osadzanie wiązką elektronów [24], rozpylanie [25,26] czy pirolizę aerozolową (Rysunek 4) [19,27]. Podejście bottom-up opiera się na formowaniu nanocząstek z atomów, cząsteczek bądź mniejszych cząstek [19]. Do nich zaliczane są przyjazne środowisku alternatywne procedury otrzymywania nanocząstek tj. metody biologiczne oparte najczęściej na wykorzystaniu roślin [28,29] bądź bakterii (Rysunek 4) [30].



Rysunek 4. Podział metod syntezy nanocząstek Fe_3O_4 .

Drugą podgrupą technik typu bottom-up są metody chemiczne oparte głównie na syntezie w zmiennych warunkach. Wśród metod chemicznych można wyróżnić: rozkład termiczny, metody współstrącania, mikroemulsji, sonochemiczną, zol-żel, hydrotermalną, solwotermalną, wspomaganą mikrofalami oraz elektrochemiczną [18,31] (Rysunek 4). Wszystkie wyżej wymienione metody mają zarówno zalety jak i wady. Niemniej jednak w 90% (Rysunek 5a) to metody chemiczne są wybierane do syntezy MNPs, ze względu na prostotę, dobrą wydajność, możliwość manipulacji rozmiarem, składem a nawet kształtem nanocząstek [32,33]. Natomiast wśród metod chemicznych najczęściej wybierane są metody współstrącania, hydrotermalna i mikroemulsji (Rysunek 5b).

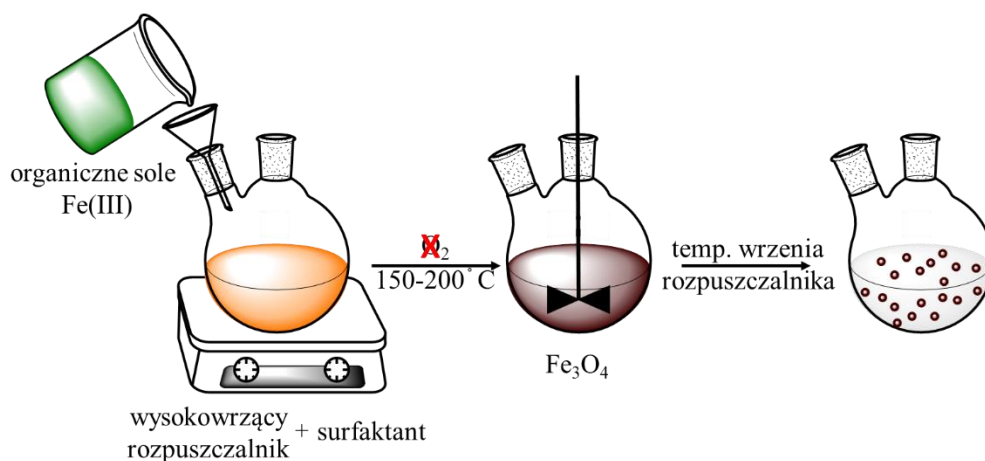


Rysunek 5. a) Wykorzystanie różnych metod syntezy nanocząstek Fe_3O_4 pod względem charakteru zachodzących procesów. b) Podział metod chemicznych stosowanych w syntezie nanocząstek Fe_3O_4 .

2.2.1. Rozkład termiczny

Jedną z metod otrzymywania MNPs jest rozkład termiczny. Proces ten polega na wykorzystaniu wysokiej temperatury do rozkładu metaloorganicznych prekursorów żelaza przy użyciu rozpuszczalnika organicznego, o wysokiej temperaturze wrzenia, w obecności środka powierzchniowo czynnego. Najczęściej stosowanymi prekursorami żelaza(III) są acetyloacetonian żelaza, oleinian żelaza czy pentakarbonylek żelaza (Rysunek 6) [34,35]. Monitorowanie warunków syntezy, takich jak temperatura reakcji, szybkość ogrzewania czy stosunek reagentów pozwala na kontrolowany wzrost nanocząstek w postaci płytek, ośmiościanów, czworościanów i innych [36,37].

Nanocząstki Fe_3O_4 otrzymane w procesie pirolizy charakteryzują się wysoką krystalicznością, wąskim rozkładem wielkości oraz mają tendencję do układania się w symetryczne kształty [18]. Jest to metoda o niskiej wydajności, energochłonna i czasochłonna, ponadto wymaga zastosowania wysokowrzących rozpuszczalników organicznych, które są szkodliwe dla środowiska oraz wykazują właściwości kancerogenne [38,39].



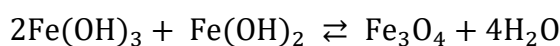
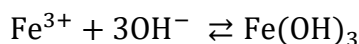
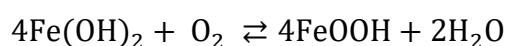
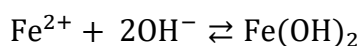
Rysunek 6. Schemat syntezy nanocząstek Fe_3O_4 metodą rozkładu termicznego.

2.2.2. Metoda współstrącania

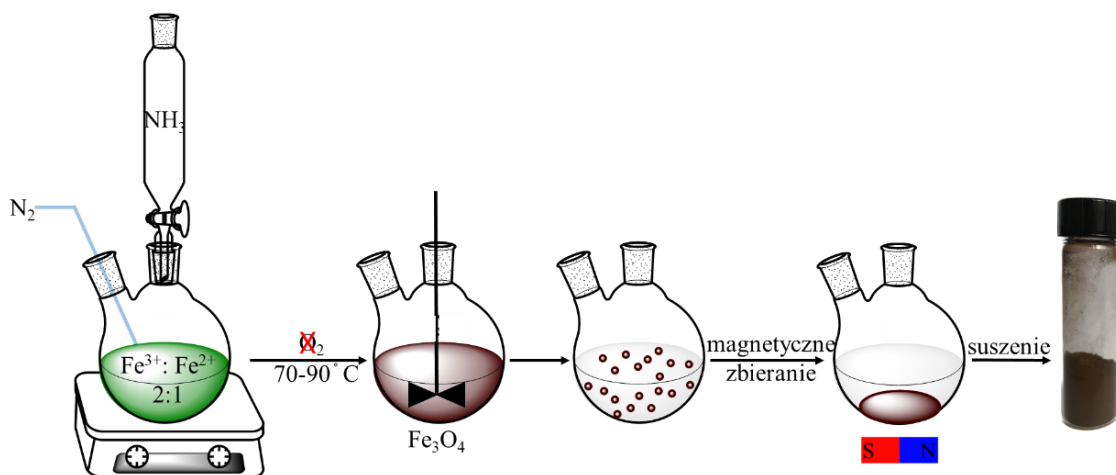
Wśród najprostszych, a zarazem najczęściej stosowanych metod syntezy Fe_3O_4 znajduje się opracowana przez R. Massart'a metoda współstrącania (ang. *co-precipitation method*) [40]. Polega ona na wytrącaniu tlenku z roztworu zawierającego jony żelaza(III) i żelaza(II) w stosunku stechiometrycznym 2:1, zarodkowaniu i wzrostowi aż do powstania pełnych MNPs [41], według równania [42]:



które w literaturze opisywane jest ciągiem reakcji chemicznych:

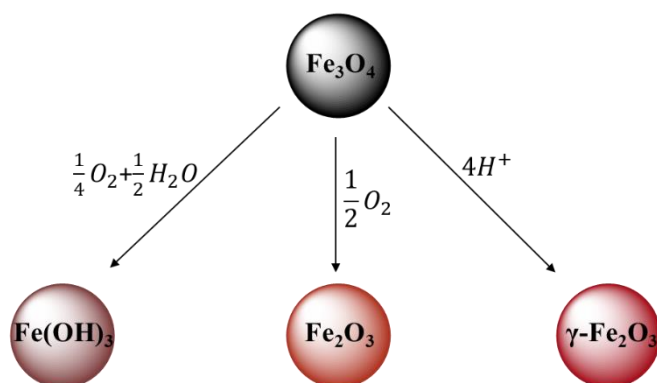


Reakcja zachodzi w roztworze o odczynie zasadowym w temperaturze pokojowej bądź podwyższonej (70–90 °C) w atmosferze beztlenowej (w obecności azotu lub argonu). Jako czynnik strącający stosuje się zarówno mocne (np. NaOH, KOH) jak i słabe zasady (np. $\text{NH}_3(\text{aq})$, Na_2CO_3), jednak te drugie powodują wolniejsze wytrącanie osadu (Rysunek 7) [43].



Rysunek 7. Schemat syntezy nanocząstek Fe_3O_4 metodą współstrącania.

Zgodnie z termodynamiką tej reakcji, oczekuje się całkowitego wytrącenia MNPs przy wartości pH między 8 a 14 [44]. Podczas syntezy zachowuje się warunki beztlenowe ze względu na wrażliwość magnetytu na obecność tlenu. Przy udziale powietrza Fe_3O_4 może ulec utlenieniu do wodorotlenku żelaza ($Fe(OH)_3$) lub hematytu (Fe_2O_3) i utracić swoje właściwości magnetyczne. Ponadto magnetyt przekształca się w maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$) w obecności jonów wodorowych H^+ (Rysunek 8) [45]. Dlatego, kluczowa jest dokładna kontrola pH mieszaniny reakcyjnej, podczas wytrącania, w celu uniknięcia reakcji ubocznych [44].



Rysunek 8. Możliwości wystąpienia reakcji ubocznych podczas syntezy magnetytu Fe_3O_4 .

Badania wykazują, że na wielkość, kształt oraz strukturę MNPs wpływają warunki syntezy, takie jak szybkość mieszania roztworu, rodzaj soli żelaza (np. chlorki, siarczany, azotany), stosunek stechiometryczny jonów Fe^{3+} : Fe^{2+} , pH i siła jonowa [46–48]. Nanocząstki Fe_3O_4 mają naturalną skłonność do agregacji, co może ograniczać ich stosowalność, dlatego do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się środki stabilizujące, takie

jak kwas cytrynowy, kwas nadchlorowy, kwas azotowy czy PEG, które znacznie zwiększają stabilność, monodispersyjność i właściwości magnetyczne MNPs [49–51]. Uważa się, że właściwości magnetyczne nanocząstek, uzyskanych metodą współstrącania, zmniejszają się wraz ze zmniejszaniem wielkości cząstek [43].

Powszechność stosowania metody współstrącania wynika z możliwości uzyskania dużych ilości nanocząstek o stosunkowo niewielkim rozkładzie wielkości. Dodatkowo jest prosta i szybka w wykonaniu oraz nie wymaga użycia toksycznych odczynników [44,52].

2.2.3. Metoda mikroemulsji

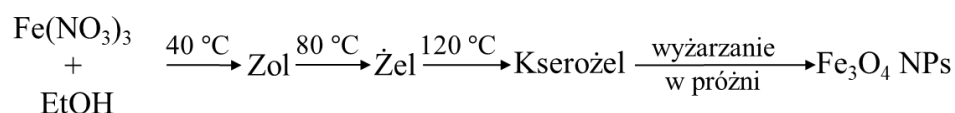
Prostym do przeprowadzenia procesem otrzymywania nanocząstek magnetycznych Fe_3O_4 jest metoda opierająca się na wytrąceniu nanocząstek z mikroemulsji [53]. W tej metodzie niezbędnym jest otrzymanie izotropowego, makroskopowo jednorodnego i termodynamicznie stabilnego roztworu zawierającego fazę polarną i niepolarną oraz surfaktant, w którym zachodzi wymiana reagentów podczas zderzeń kropelek w mikroemulsji [18,54]. Wskutek ruchów Browna dochodzi do zderzenia i połączenia kropli w wyniku czego następuje wymiana reagentów i wytrącenie nanocząstek [55]. Otrzymane nanocząstki otoczone są wodą i/lub stabilizowane środkami powierzchniowo czynnymi, dzięki czemu mają kontrolowaną wielkość, która sprzyja ich właściwościom superparamagnetycznym [56].

2.2.4. Metoda sonochemiczna

Kolejną metodą otrzymywania nanocząstek magnetytu jest synteza sonochemiczna, nazywana również kawitacją ultradźwiękową [57]. Uznaje się ją za modyfikację procesu współstrącania, w którym ultradźwięki wykorzystywane są do wytworzenia pęcherzyków kawitacyjnych oraz lokalnego środowiska o wysokiej temperaturze i ciśnieniu, co sprzyja równoczesnemu zachodzeniu wielu reakcji w układzie [31]. Energia generowana przez kawitację odpowiada za rozkład prekursorów żelaza, co umożliwia przeprowadzenie tej reakcji w temperaturze pokojowej, bez użycia środków redukujących, w krótkim czasie (około 30–60 min) [43,58]. Jednak ze względu na ekstremalne warunki lokalne, otrzymane nanocząstki są często w postaci amorficznej, a do uzyskania formy krystalicznej niezbędny jest późniejszy etap spiekania [59].

2.2.5. Metoda zol-żel

Innym chemicznym sposobem wytwarzania nanocząstek tlenków metali jest metoda zol-żel, który z reguły opiera się na czterech etapach: hydrolizie, kondensacji, wzroście i aglomeracji cząstek. Obejmuje ona tworzenie stabilnego roztworu koloidalnego w wyniku hydrolizy prekursorów, który przekształca się z odrębnych cząstek (zol) w trójwymiarową sieć polimerową (żel) [43]. W zależności od rodzaju oddziaływań występujących między cząstkami koloidalnymi proces żelowania może być odwracalny dla oddziaływań elektrostatycznych i wiązań wodorowych lub nieodwracalny dla wiązań kowalencyjnych [18]. Cząstki tlenku metalu są wytrącane z zolu zwykle przez obróbkę cieplną w niskiej temperaturze. Następnie żel jest suszony lub poddawany obróbce cieplnej w celu uzyskania materiału nanostrukturalnego (Rysunek 9) [60].



Rysunek 9. Schemat procesu otrzymywania nanocząstek Fe_3O_4 metodą zol-żel [60].

2.2.6. Metoda hydrotermalna

Jednym z najstarszych sposobów otrzymywania nanocząstek Fe_3O_4 jest metoda hydrotermalna [18]. Jest to proces wysokotemperaturowy i/lub wysokociśnieniowy przeprowadzany w autoklawie ze stali nierdzewnej w roztworze wodnym, który znajduje się w stanie nadkrytycznym/podkrytycznym. W takim środowisku jony żelaza Fe^{2+} ulegają hydrolizie, tworząc złożone półprodukty wodorotlenkowe $\text{Fe}(\text{OH})_n$, które następnie ulegają odwodnieniu z utworzeniem nanocząstek magnetycznych Fe_3O_4 [18,61,62]. Choć metoda hydrotermalna wymaga prostych operacji i niedrogich surowców to jej powtarzalność jest ograniczona, a ponadto wymaga kosztownego sprzętu laboratoryjnego [19].

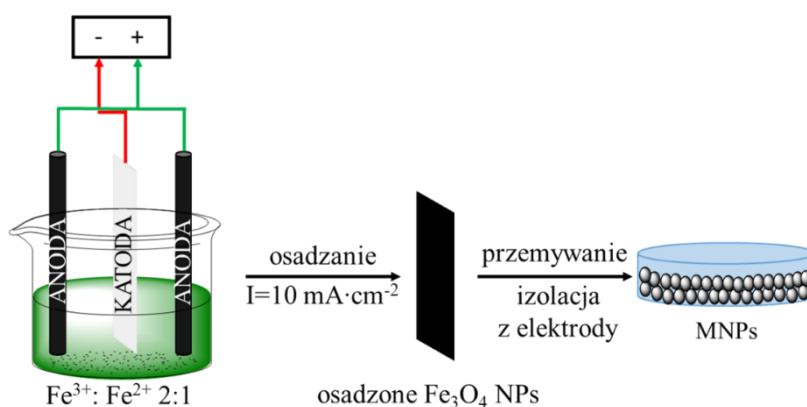
Proces można przeprowadzić w obecności wody lub rozpuszczalników organicznych (metoda solwotermalna) – metanolu, etanolu czy polioli [43,63–65].

Metoda hydrotermalna może być również wspomagana mikrofalami, które stanowią alternatywne źródło energii cieplnej do ogrzewania konwencjonalnego, dzięki

czemu uzyskuje się wzrost kinetyki krystalizacji (tworzenie kryształów) od jednego do dwóch rzędów wielkości [66].

2.2.7. Metoda elektrochemiczna

Najbardziej stosowaną metodą otrzymywania MNPs jest osadzanie elektrochemiczne [67]. Do elektrochemicznego osadzania katodowego wykorzystuje się dwuelektrodowe ogniwo. Katoda w postaci płytki ze stali nierdzewnej oraz anoda – płytki grafitowa zanurzone są w roztworze wodnym jonów $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ w stosunku molowym 2:1. Następnie nanocząstki Fe_3O_4 osadza się galwanicznie przez przyłożenie prądu stałego o gęstości $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Rysunek 10) [68–70]. Właściwości syntetyzowanych MNPs, takie jak morfologia, wielkość i rozkład wielkości, są silnie zależne od geometrii ogniwa elektrochemicznego, separacji elektrod, gęstości prądu, przyłożonego potencjału ogniwa, temperatury i składu elektrolitu [71,72]. Nanocząstki magnetytu otrzymywane tą metodą zwykle występują w postaci powłoki lub cienkiej warstwy [43].

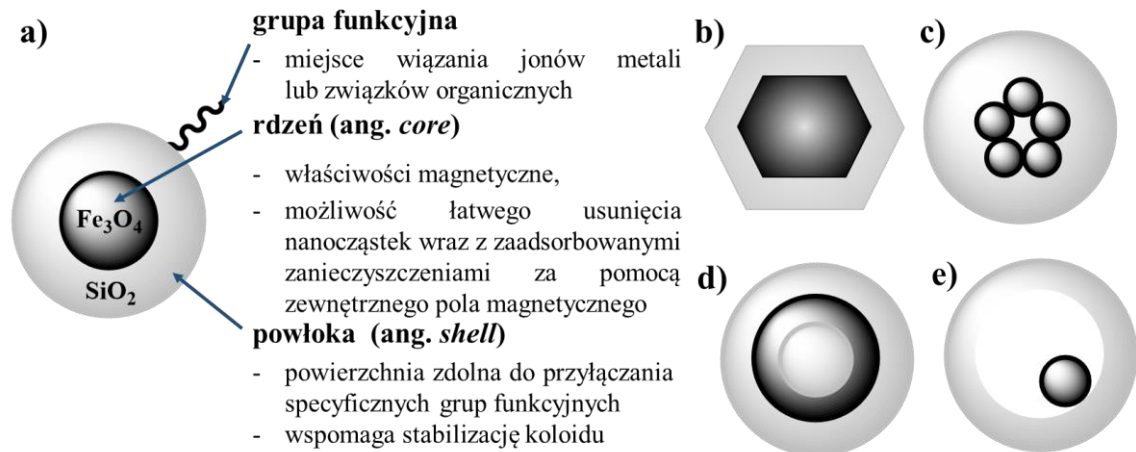


Rysunek 10. Schemat syntezy nanocząstek Fe_3O_4 metodą osadzania elektrochemicznego [68].

2.3. Nanostruktury typu rdzeń-powłoka

W przypadku wielu praktycznych zastosowań niezbędna jest chemiczna funkcjonalizacja nanocząstek magnetytu. Wykorzystanie niemodyfikowanych nanocząstek wiąże się z niestabilnością zarówno ich wodnych koloidów jak i w większości rozpuszczalników organicznych. Stosunkowo prostym rozwiązaniem tego problemu jest pokrycie nanocząstek cienkimi warstwami modyfikującymi właściwości fizykochemiczne ich powierzchni. Nanocząstki tego typu nazwano „rdzeń-powłoka”

(ang. „core-shell”) i mogą być one zbudowane z różnych materiałów, w tym: nieorganiczno-nieorganicznych, nieorganiczno-organicznych, organiczno-nieorganicznych oraz organiczno-organicznych [73]. Nanocząstki takie mogą mieć zróżnicowaną budowę rdzenia i powłoki (Rysunek 11).



Rysunek 11. Rodzaje nanocząstek typu rdzeń-powłoka: a) sferyczny, b) sześciokątny, c) wielordzeniowy otoczony wspólną powłoką, d) wielowarstwowy, e) powłoka z przestrzenią na ruchomy rdzeń [1,74].

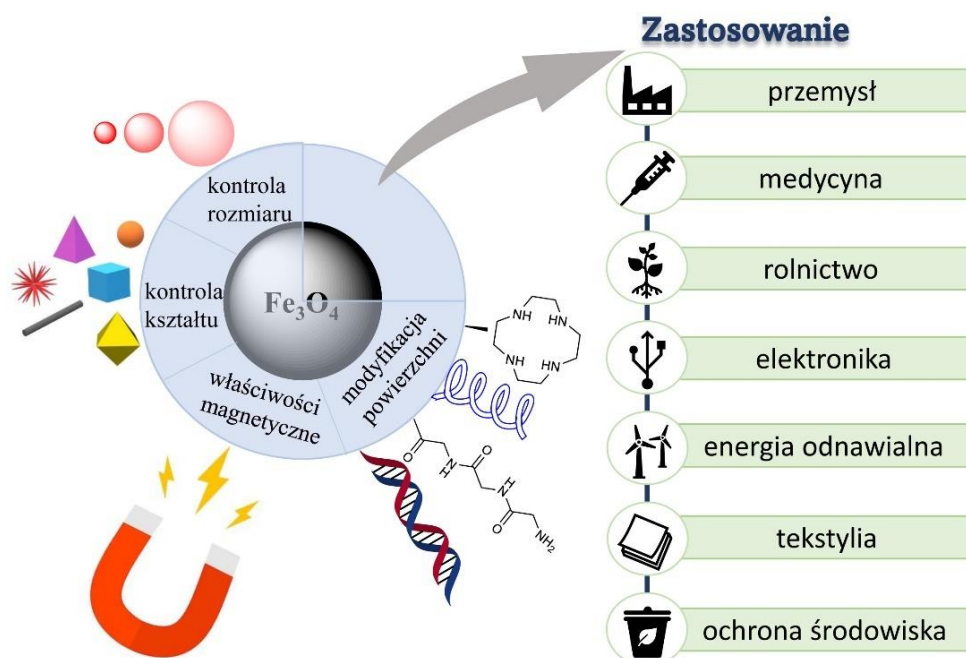
Ze względów praktycznych najczęściej stosowane są jednak nanocząstki sferyczne, ponieważ kulista budowa rdzenia gwarantuje całkowite i symetryczne pokrycie powłoką innego materiału [74]. Wybór substancji, z której może zostać utworzona powłoka jest ściśle związany z końcowym przeznaczeniem zastosowania nanocząstek. Szczególnym zainteresowaniem cieszy się pokrywanie nanomagnetytu krzemionką, która pozwala na dalsze dołączenie pochodnych alkoksykrzemowych. Z tego powodu nanocząstki typu rdzeń-powłoka zyskują nowe właściwości oraz poszerzoną gamę zastosowań [75]. W przypadku nanokompozytów opartych na MNPs rdzeń zbudowany jest z magnetytu, który w skali nano, zyskuje właściwości superparamagnetyczne, a tym samym reaguje na zmiany pola magnetycznego. Natomiast powłoka krzemionkowa, dzięki obecności grup hydroksylowych na jej powierzchni, jest miejscem umożliwiającym przyłączenie specyficznych grup funkcyjnych np. zdolnych do wiązania/koordynacji jonów metali ciężkich (Rysunek 11a) [76].

2.4. Zastosowanie

Magnetyt w skali nano zyskuje odmienne właściwości nie tylko magnetyczne, ale również elektryczne, chemiczne czy optyczne [77]. Przede wszystkim zwiększa się stosunek jego powierzchni do objętości, a tym samym reaktywność chemiczna. Dodatkowo MNPs charakteryzuje biokompatybilność i jednocześnie są one najlepiej tolerowanymi przez organizm człowieka materiałami magnetycznymi, dlatego z powodzeniem mogą być wykorzystywane w medycynie [78].

W zależności od metody oraz warunków syntezy można otrzymać nanocząstki Fe_3O_4 o różnych rozmiarach [79,80] i kształtach takich jak: nanosfery, płytki, czworosciany, sześciiany, ośmiościany, nanopręty czy nanocząstki wieloramienne [81,82]. Ponadto nanocząstki magnetytu stanowią doskonałą platformę do dalszych funkcjonalizacji (Rysunek 12) [83,84].

Unikalne właściwości Fe_3O_4 , możliwość manipulacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego oraz postęp w zakresie funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek Fe_3O_4 powoduje, że jest to materiał szeroko stosowany w wielu sektorach takich jak przemysł, medycyna, rolnictwo, elektronika, energia odnawialna czy ochrona środowiska (Rysunek 12) [85].



Rysunek 12. Właściwości i zastosowania nanocząstek Fe_3O_4 .

2.4.1. Modyfikowane nanocząstki Fe_3O_4 jako adsorbenty jonów metali ciężkich

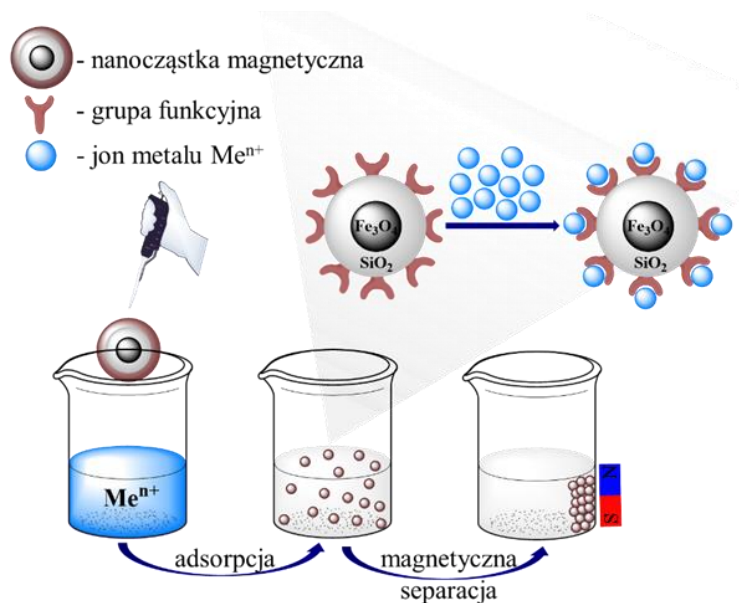
Rozwijająca się działalność technologiczna i eksploatacyjna, a zwłaszcza rafinerie, elektrownie, elektrociepłownie, huty (w tym spalanie węgla i odpadów), przemysł chemiczny, stosowanie nawozów i pestycydów oraz transport powodują ciągły wzrost stężenia jonów metali ciężkich w środowisku [86,87]. Obecność jonów metali ciężkich w środowisku stanowi duże zagrożenie, ze względu na możliwość ich migracji wzdłuż kolejnych szczebli łańcucha troficznego: z gleby, powietrza, wód powierzchniowych do roślin, zwierząt, a w konsekwencji przedostanie się do ludzkiego organizmu.

Narażenie na stale zwiększające się stężenie jonów metali ciężkich obniża działanie barier biologicznych, co ma negatywny wpływ na zdrowie człowieka, ze względu na ich niską biodegradowalność, skłonność do bioakumulacji, potencjalne działanie rakotwórcze i mutagenne [88].

Do najbardziej powszechnych metali ciężkich zaliczane są: tytan, wanad, chrom, żelazo, kobalt, nikiel, miedź, cynk, arsen, molibden, srebro, kadm, cyna, platyna, złoto, rtęć oraz ołów [88]. Ze względu na stopień zagrożenia metale ciężkie podzielono na grupy [89]:

- o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia: kadm, rtęć, ołów, miedź, cynk,
- o wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia: molibden, mangan, żelazo,
- o średnim stopniu potencjalnego zagrożenia: nikiel, kobalt,
- o niskim stopniu potencjalnego zagrożenia: stront, cyrkon.

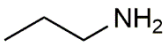
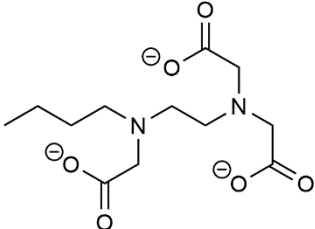
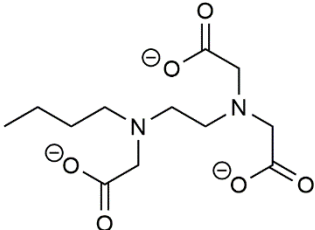
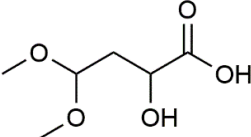
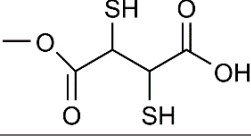
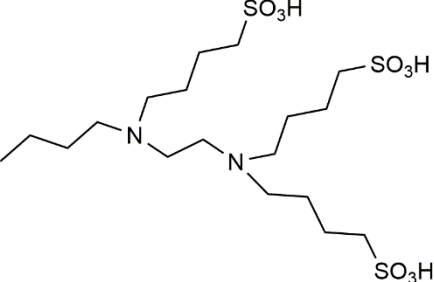
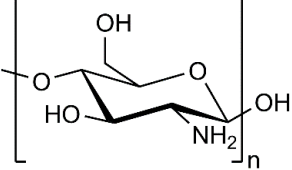
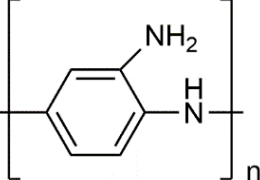
Obecnie metale ciężkie występują w większości ścieków przemysłowych, które należą do najpoważniejszych zanieczyszczeń środowiska. W związku z tym usuwanie metali ciężkich z wody i ścieków jest procesem niezbędnym do ochrony środowiska i zdrowia publicznego. W tym zakresie szerokie zastosowanie znalazła metoda adsorpcyjna, głównie ze względu na biogodność, elastyczność, niskie koszty i zadowalające efekty. Dlatego, dynamicznie rozwijającym się kierunkiem nauki jest wyszukiwanie coraz to nowszych i niedrogich adsorbentów. W ostatnich latach, ze względu na swoje właściwości, znaczną popularność zyskały nanokompozyty na bazie magnetytu, które są znakomitymi adsorbentami, a ponadto z łatwością mogą być usuwane wraz z zanieczyszczeniami, za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (Rysunek 13) [90].

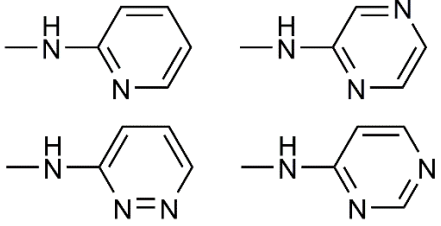
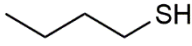
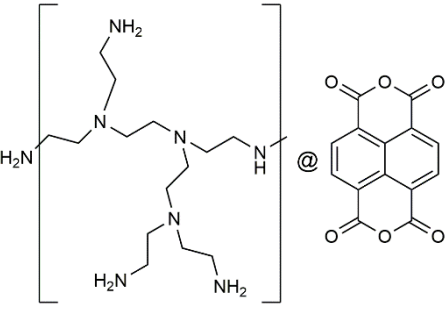
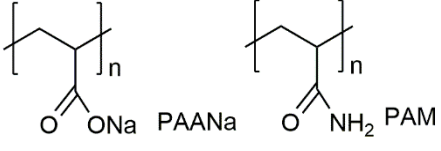
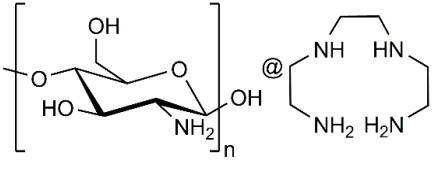
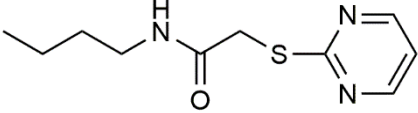


Rysunek 13. Schemat procesu adsorpcji i usuwania jonów za pomocą funkcjonalizowanych nanocząstek magnetycznych na bazie Fe_3O_4 .

Przeprowadzono wiele prac badawczych, które wykazały, że funkcjonalizowane kompozyty magnetyczne, zwłaszcza te w skali nano, wykazują przewagę nad innymi adsorbentami. Ze względu na ich wysoką wydajność adsorpcji, zostały wykorzystane jako efektywne i opłacalne adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń metalami ciężkimi [90]. Do funkcjonalizacji takich nanokompozytów wykorzystuje się wiele grup związków m.in. aminy, pochodne kwasów karboksylowych, tiole, polimery czy dendrymery. Poniżej przedstawiono przykłady wykorzystywania adsorbentów na bazie nanocząstek magnetycznych typu rdzeń-powłoka $Fe_3O_4@SiO_2$ (Tabela 2).

Tabela 2. Przegląd modyfikacji nanocząstek typu $Fe_3O_4@SiO_2-R$ wraz z jonami, które wiążą.

Symbol*	Grupa funkcyjna -R**	Wiązane jony	Źródło
$Fe_3O_4@SiO_2-NH_2$		Cr^{6+} , Zn^{2+}	[91,92]
$Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$		Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+}	[93]
$Fe_3O_4@SiO_2(EDTA)$		Sc^{3+}	[94]
$Fe_3O_4@SiO_2-MA$		Cd^{2+} , Ni^{2+}	[95]
$Fe_3O_4@SiO_2-DMSA$		Pb^{2+}	[96]
$Fe_3O_4@SiO_2@$ $(BuSO_3H)_3$		Pb^{2+}	[97]
$Fe_3O_4@SiO_2@$ Chitosan		Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}	[98]
$Fe_3O_4@SiO_2$ -poly(1,2- diaminobenzene)		As^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}	[99]

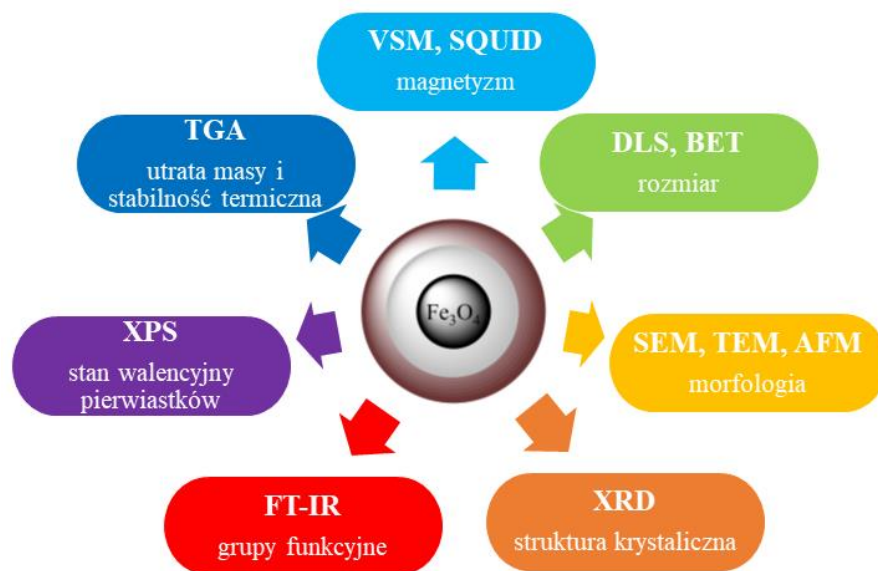
<p>Fe₃O₄@SiO₂-NH-HCGs Fe₃O₄@SiO₂-NH-Py Fe₃O₄@SiO₂-NH-Pyd Fe₃O₄@SiO₂-NH-Pya Fe₃O₄@SiO₂-NH-Pym</p>		<p>Pb²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺</p>	<p>[100]</p>
<p>Fe₃O₄@SiO₂-SH</p>		<p>Hg⁰</p>	<p>[101]</p>
<p>Fe₃O₄@SiO₂@PEI-NTDA</p>		<p>Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺</p>	<p>[102]</p>
<p>Fe₃O₄SiO₂@P(AANa-co-AM)</p>		<p>Pb²⁺</p>	<p>[103]</p>
<p>Fe₃O₄SiO₂@CS-TETA</p>		<p>Cu²⁺, Cr⁶⁺</p>	<p>[104,105]</p>
<p>Fe₃O₄@SiO₂@PTA</p>		<p>Hg²⁺</p>	<p>[106]</p>

*Wykorzystane symbole są zgodne z nomenklaturą zastosowaną w oryginalnych publikacjach.

**Przedstawione wzory są zgodne ze strukturami zamieszczonymi w publikacjach.

3. Techniki badawcze w charakterystyce nanocząstek Fe_3O_4

W celu dokładnego poznania właściwości fizykochemicznych oraz struktury nanocząstek magnetycznych, a także mechanizmów usuwania jonów metali ciężkich za ich pomocą, niezmiernie ważna jest ich szeroka charakterystyka (Rysunek 14).



Rysunek 14. Techniki badawcze wykorzystywane w charakterystyce nanocząstek Fe_3O_4 .

Właściwości magnetyczne nanocząstek Fe_3O_4 zależą od metody otrzymywania oraz ich wielkości. Cząstki magnetytu w skali od nano do mikro wykazują właściwości superparamagnetyczne [107]. Magnetyzm nanocząstek można zmierzyć za pomocą kilku technik, które różnią się jakością informacji oraz czułością. Powszechnie stosowanymi technikami są m.in. magnetometria wibracyjna VSM (ang. *Vibrating Sample Magnetometer*) oraz magnetometria SQUID (ang. *Superconducting Quantum Interference Device*) służące do pomiaru namagnesowania netto. Magnetometr wibracyjny używany jest do oceny namagnesowania nanocząstek jako funkcji przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w zakresie od -3 do 3 T. Ponadto jest pomocny w określeniu wpływu powłoki na nasycenie magnetyzacji. Interferometr kwantowy nadprzewodnikowy SQUID natomiast służy do monitorowania namagnesowania w funkcji temperatury [108]. Zarówno VSM, jak i SQUID są instrumentami o wysokiej czułości, wynoszącej odpowiednio 10^{-6} emu i 10^{-10} emu. SQUID można stosować do badania próbek w różnych formach, tj. cienkich warstwach, kryształach, proszkach, cieczy czy gazów [109].

W zakresie pomiarów wielkości i morfologii magnetycznych nanocząstek wykorzystuje się wiele technik pomiarowych. Techniki takie jak izoterma Brunauera, Emmettai Tellera BET oraz dynamiczne rozpraszanie światła DLS wykorzystywane są do pomiaru pola powierzchni, rozmiaru i rozkładu wielkości oraz stopnia aglomeracji nanocząstek [108,110]. Do określenia morfologii powierzchni, rozmiaru i kształtu nanocząstek może posłużyć obrazowanie za pomocą technik mikroskopowych. Mikroskop sił atomowych AFM (ang. *Atomic Force Microscope*) służy do pomiaru chropowatości powierzchni, wysokości i położenia cząstek [108]. Skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (ang. *Scanning Electron Microscopy*) dostarcza danych dotyczących topografii powierzchni, morfologii i rozkładu wielkości nanocząstek, lecz nie mniejszych niż 20 nm ze względu na niską rozdzielczość. Pokrewną techniką o wyższej rozdzielczości jest transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM (ang. *Transmission Electron Microscopy*), która może być wykorzystywana do charakteryzowania zarówno rdzenia jak i powłoki nanocząstki (części krystalicznej i amorficznej). Techniki te wymagają analizy poprzez obróbkę obrazu, dlatego musi być przeprowadzona na statystycznie dużej liczbie cząstek [111]. Do wyznaczenia wielkości nanocząstek może posłużyć również dyfraktometria rentgenowska XRD (ang. *X-ray Diffraction*). Obliczenie średniej wielkości cząstek odbywa się na podstawie poszerzenia najbardziej widocznego piku profilu XRD za pomocą równania Scherrera. Ponadto technika XRD wykorzystywana jest do określenia tożsamości krystalograficznej nanomateriału oraz czystości fazowej [112].

Do określenia struktury i charakterystyki wiązań występujących w nanocząstkach magnetycznych, zwłaszcza tych funkcjonalizowanych, mogą posłużyć techniki takie jak spektroskopia w podczerwieni FT-IR (ang. *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*), spektroskopia Ramana RS (ang. *Raman Spectroscopy*), rentgenowska spektroskopia adsorpcyjna XAS (ang. *X-ray Absorption Spectroscopy*), spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) czy analiza termogravimetryczna TGA (ang. *Thermal Gravimetric Analysis*) [112]. Technika FT-IR jest doskonałym narzędziem do potwierdzenia przyłączenia grup funkcyjnych na każdym etapie syntezy nanokompozytów [113]. Analiza RS jest wykonywana w celu poznania struktury i sieci rdzeniowej związku [114]. Technika XAS jest przydatna do pozyskiwania informacji o stopniach utlenienia i elementach konfiguracji elektronowej i lokalnej koordynacji [115]. Natomiast spektroskopia XPS jest techniką bardzo

użyteczną w badaniu mechanizmów reakcji zachodzących na powierzchni magnetycznych nanocząstek, określaniu właściwości wiązania różnych pierwiastków, jak również jest przydatna do potwierdzenia struktury nanokompozytu [116]. Technika TGA może posłużyć do oszacowania skuteczności wiązania na powierzchni nanocząstki poprzez dostarczenie informacji o formowaniu się powłoki [117].

Szeroka charakterystyka, z wykorzystaniem wielu technik, jest istotnym elementem procesu badawczego prowadzącego do konkretnych zastosowań wybranych nanomateriałów.

CEL PRACY

Zanieczyszczenie środowiska jonami metali ciężkich jest problemem globalnym, dlatego poszukiwanie skutecznych metod ich usuwania jest wciąż aktualnym tematem badań wielu grup badawczych. Z powodzeniem wykorzystywane w tym celu są funkcjonalizowane nanocząstki magnetyczne, m.in. Fe_3O_4 , ze względu na dużą powierzchnię właściwą, dużą ruchliwość w roztworze, reaktywność, dobrą zdolność adsorpcji oraz możliwość izolacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego, a w konsekwencji wysoką skuteczność.

Nadrzędnym celem przedstawionej pracy doktorskiej było zbadanie zdolności wiążących magnetycznych, funkcjonalizowanych nanocząstek typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ (gdzie $\text{R} = \text{EDTA}, \text{N}_1, \text{N}_2, \text{N}_3, \text{cyclen}$, a wzory strukturalne odpowiadające podstawnikowi -R przedstawiono w Tabeli 3) względem wybranych jonów metali ciężkich: $\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.

Mając na uwadze postawiony cel niniejszej rozprawy doktorskiej należało zrealizować następujące zadania badawcze:

1. Synteza nanocząstek Fe_3O_4 oraz struktur typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.
2. Wykorzystanie nanokompozytów $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ jako platform do dalszej funkcjonalizacji krzemianami, w celu otrzymania nanostruktur o następujących symbolach: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$.
3. Charakterystyka otrzymanych nanokompozytów pod względem morfologii, składu i właściwości z wykorzystaniem technik takich jak: SEM, TEM, FT-IR, XPS, XRPD, pomiar potencjału zeta oraz pomiar kąta zwilżania WCA.
4. Optymalizacja warunków pomiarowych z wykorzystaniem DPASV i HDME.
5. Ocena wpływu obecności grup funkcyjnych na powierzchni nanocząstek na zdolność wiązania jonów $\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$.
6. Ocena wpływu przechowywania zawiesiny nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ w roztworze elektrolitu podstawowego na ich aktywność względem wiązania jonów Cd^{2+} .
7. Zbadanie kinetyki wiązania jonów $\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ i Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$.

8. Porównanie stopnia wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} z roztworu przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$.
9. Sprawdzenie skuteczności wiązania wybranych jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen-Me}^{2+}$ poprzez ich izolację za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego.
10. Zbadanie możliwości desorpcji jonów Cu^{2+} związanych w nanocząstkach $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA


1. Synteza nanomateriałów na bazie Fe_3O_4

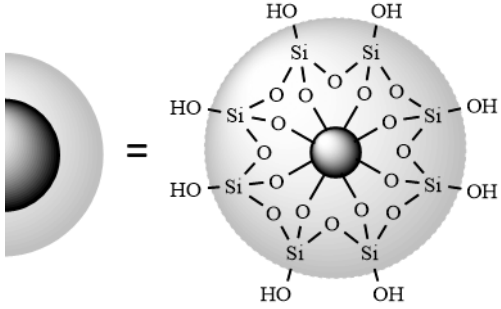
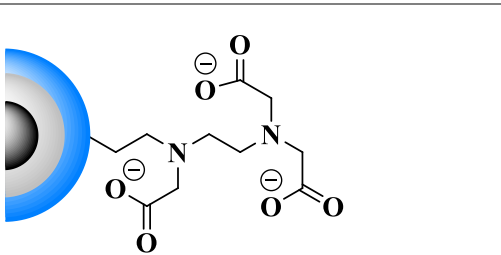
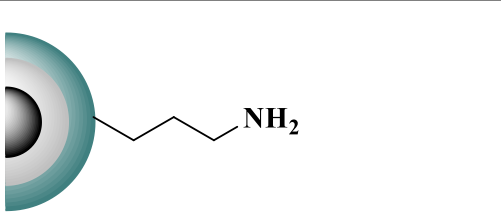
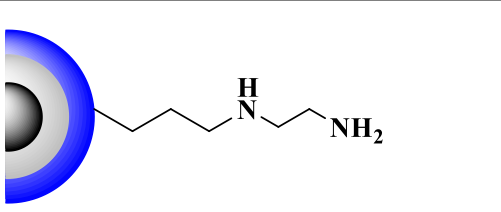
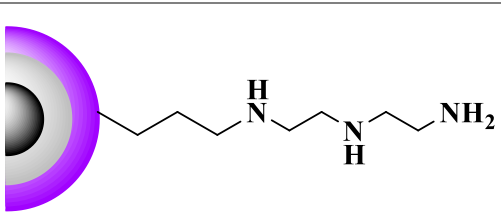
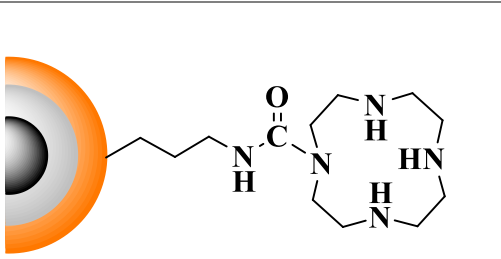
Do syntezy nanocząstek Fe_3O_4 zastosowano metodę współstrącania ze względu na użycie mniej niebezpiecznych odczynników, prostotę wykonania oraz wysoką wydajność. Następnie nanocząstki magnetytu poddano silanizacji, zgodnie z procedurą opisaną przez Stöbera [118–121], otrzymując struktury typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Załącznik 1, 2 i 3). W kolejnych etapach syntezy otrzymano nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ funkcjonalizując ich powierzchnię z wykorzystaniem takich związków jak:

- N-[(3-trimetoksysililo)propylo]etylenodiaminotrioctanu trisodu – **EDTA** (Załącznik 1, Fig. 1., str. 589-590),
- 3-(aminopropylo)trietoksysilan – **N₁** (Załącznik 2, Fig. 1., str. 2-3),
- N-(2-aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksysilan – **N₂** (Załącznik 2, Fig. 1., str. 2-3),
- N1-(3-trimetoksysililopropylo)dietylenotriamina – **N₃** (Załącznik 2, Fig. 1., str. 2-3),
- N-(3-(trietoksysililo)propylo)-1,4,7,10-tetraazacyklododekano-1-karboksyamid – **cyclen** (Załącznik 3, Fig. 1b), str. 2-3).

Tabela 3 przedstawia nanostruktury otrzymane w kolejnych etapach syntezy.

Tabela 3. Symbole i schematy struktur badanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ wraz z odczynnikami wykorzystanymi w procesie syntezy.

Symbol	Schemat struktury $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$	Odczynniki
Fe_3O_4		<ul style="list-style-type: none"> • $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ • $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ • NH_3

<p>Fe₃O₄@SiO₂</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄ • EtOH • TEOS • NH₃
<p>Fe₃O₄@SiO₂-EDTA</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄@SiO₂ • N- [(3- trimetoksylilo)-propylo]etylenodiamino-trioctanu trisodu • NH₃
<p>Fe₃O₄@SiO₂-Nn</p>	<p>Fe₃O₄@SiO₂-N₁,</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄@SiO₂ • APTES • toluen
	<p>Fe₃O₄@SiO₂-N₂</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄@SiO₂ • N-(2-aminoetylo)-3-amino propylotrimetoksylilan • toluen
	<p>Fe₃O₄@SiO₂-N₃</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄@SiO₂ • N¹-(3-trimetoksylilopropylo) dietylenotriamina • toluen
<p>Fe₃O₄@SiO₂-cyclen</p>		<ul style="list-style-type: none"> • Fe₃O₄@SiO₂ • N-(3-(trietoksylilo)propylo)-1,4,7,10-tetraaza cyklododekano-1-karboksyamid • toluen

2. Aparatura i metodyka badań

Szczegółowy opis zastosowanych technik badawczych znajduje się w załączonych publikacjach (Załącznik 1, 2, 3, 4). W pracy poniżej opisano jedynie te, które zostały dodatkowo wykorzystane do badań.

Wszystkie otrzymane nanomateriały scharakteryzowano z wykorzystaniem kilku technik badawczych. Na podstawie obrazów SEM (Załącznik 2 i 3) oraz TEM (Załącznik 1 i 2) określono morfologię oraz rozmiar nanocząstek.

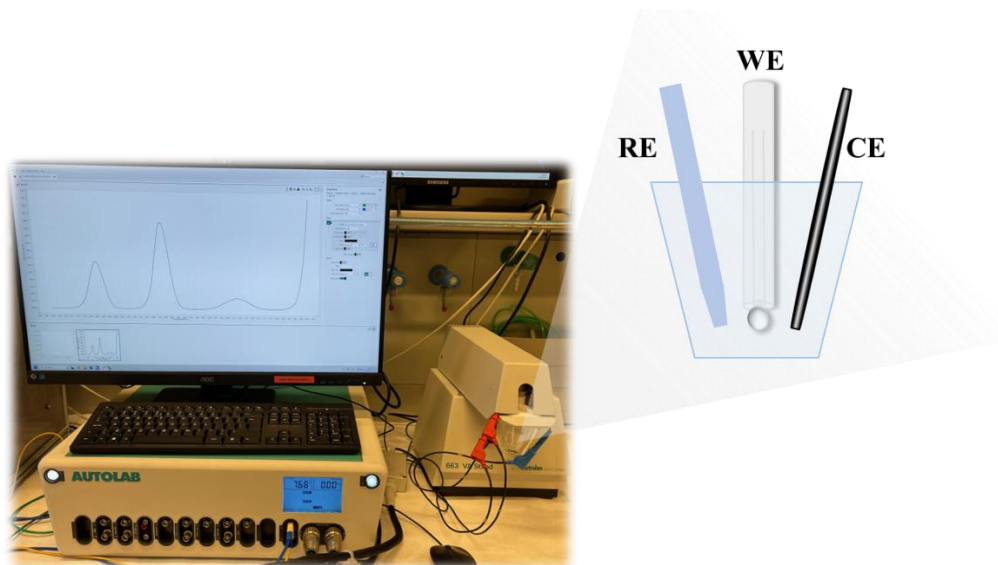
Widma FT-IR oraz XPS wykonane po każdym etapie syntezy pozwoliły na potwierdzenie obecności charakterystycznych grup funkcyjnych na powierzchni kolejno otrzymywanych nanostruktur (Załącznik 1, 2, 3).

Pomiary potencjału zeta wykonano za pomocą aparatu Litesizer 500, ANTON – PAAR for ELS > ±1000 mV metodą elektroforetycznego rozpraszania światła (ELS). Próbki nanocząstek przygotowano poprzez 30 minutową sonikację w wodzie.

Pomiary kąta zwilżania (WCA) przeprowadzono za pomocą goniometru Krüss DSA100 (Hamburg, Niemcy) wyposażonego w kamerę CCD i podłączonego do komputera z oprogramowaniem Advance. Kąt zwilżania został określony w każdym przypadku jako średnia kropli w równowadze mierzonej po obu stronach. Do dostosowania kształtu kropli zastosowano metodę Younga-Laplace'a. Przed pomiarem zawiesinę nanocząstek przygotowano w etanolu poprzez dyspersję za pomocą ultradźwięków. Następnie zawiesinę naniesiono na szklaną płytkę i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej. Kroplę wody o objętości 2 µl naniesiono strzykawką na warstwę utworzoną przez nanocząstki. Każdy pomiar powtórzono 20 razy.

Dodatkowo w każdym etapie syntezy nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-cyclen wykonano analizę XRPD w celu zbadania natury krystalicznej oraz potwierdzenia rozmiaru badanego nanomateriału (Załącznik 3).

Wszystkie pomiary elektrochemiczne przeprowadzono przy użyciu elektrody rtęciowej HDME Metrohm 663 VA Stand jako elektrody pracującej (WE), połączonej z potencjostatem/galwanostatem Metrohm Autolab PGSTAT-128 N sterowanym programem NOVA 2.1.4. W skład trójelektrodowego układu pomiarowego dodatkowo wchodziły: elektroda kalomelowa Hg/Hg₂Cl_{2(s)}/KCl_{nasycony} jako elektroda odniesienia (RE) oraz przeciwelektroda (CE) w postaci pręta z węgla szklanego (Rysunek 15).



Rysunek 15. Aparatura wykorzystana do pomiarów elektrochemicznych: potencjostat/galwanostat Metrohm Autolab PGSTAT-128 N, elektroda rtęciowa Metrohm 663 VA Stand wraz ze schematem trójelektrodowego układu pomiarowego.

Badania elektrochemiczne wykonano metodą różnicowej woltamperometrii pulsowej z zatężaniem analitu w kropli DPASV. Główną zaletą zastosowania HDME jest uzyskanie samoodnawiającej się powierzchni elektrody roboczej, co jednocześnie zapobiega zanieczyszczeniu elektrody pochodnymi Fe_3O_4 i jonami obecnymi w roztworze.

Do analizy wybrano jony Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} ze względu na ich kwalifikację jako jony o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia środowiskowego [89] oraz ze względu na niewielkie różnice ich potencjałów utleniania, co przy wyborze techniki DPV znacząco skróciło czas jednostkowego pomiaru. Doświadczenia przeprowadzono w naczynku teflonowym, w celu uniknięcia sorpcji jonów metali na powierzchni szkła. Roztwory jonów metali sporządzono z użyciem 0,5 M KCl o pH 6,0 lub 6,5 jako elektrolitu podstawowego (Załącznik 1, 2, 3 i 4).

Otrzymane nanocząstki Fe_3O_4 (Załącznik 4), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ (Załącznik 1), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ (Załącznik 2 i 4) oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ (Załącznik 3) zbadano pod względem zdolności wiązania wybranych jonów metali ciężkich. Nanocząstki przygotowywano przez dyspergowanie w kąpeli ultradźwiękowej przez 30 min bezpośrednio przed każdym pomiarem.

Z wykorzystaniem nanocząstek niefunkcjonalizowanego magnetytu oraz struktur rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ przeprowadzono miareczkowanie roztworu mieszaniny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} (Załącznik 4). W tym celu przygotowano zawiesinę nanocząstek,

którą porcjami dodawano do roztworu jonów, zawartość naczynka mieszano przez określony czas po czym wykonywano pomiar. Taki schemat pracy przyjęto w każdym przeprowadzonym eksperymencie.

Dla nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ wykonano pomiary dotyczące wiązania jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} w czasie. Do roztworów jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} dodano porcję nanocząstek, po czym w określonych odstępach czasu wykonywano pomiar aż do ustabilizowania się intensywności pików jonu. W celu zbadania zdolności wiązania jonów przeprowadzono miareczkowanie za pomocą zawiesiny nanocząstek. Do roztworu jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} dodawano określone porcje nanocząstek aż do wygaszenia lub ustabilizowania się wysokości pików. Ponadto wykonano eksperyment prowadzący do określenia trwałości nanocząstek przechowywanych w roztworze wodnym. Zawiesinę nanocząstek w wodzie wykorzystano do wiązania jonów bezzwłocznie po jej wykonaniu, po 2 oraz 8 dniach przechowywania (Załącznik nr 1).

Nanocząstki o różnej ilości grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ porównano pod względem zdolności wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} zarówno w ich mieszaninie (Załącznik 2) jak i w roztworach indywidualnych (Załącznik 4). Ponadto na przykładzie nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ i jonów Cu^{2+} przeprowadzono eksperyment desorpcji jonów pod wpływem zmiany pH roztworu. Nanocząstki wraz ze związanymi jonami $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3\text{-Cu}^{2+}$ zebrano magnetycznie i usunięto supernatant, po czym dodano 10 ml roztworu 0,1 M HCl w celu desorpcji jonów (Załącznik nr 2).

Nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ zbadano pod względem zdolności wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} . Wykonano eksperyment zmiany intensywności wiązania jonów przez porcję nanocząstek w czasie. Następnie porównano zdolność wiązania poprzez miareczkowanie zawiesiną nanocząstek, wykonując pomiary dla mieszaniny oraz niezależnych roztworów jonów. Dodatkowo wykonano eksperyment magnetycznej izolacji zaadsorbowanych jonów (Załącznik nr 3).

W celu prezentacji rzeczywistego stężenia jonów w badanych roztworach intensywności ich pików skorygowano uwzględniając poprawkę na rozcieńczenie DF (ang. *dilution factor*):

$$DF = \frac{V_0 + V_s}{V_0}$$

gdzie:

V_0 – objętość początkowa,

V_s – objętość zawiesiny nanocząstek w danej porcji.

Aby zobrazować zdolność wiązania jonów z roztworu, intensywności pików DPASV obserwowane w poszczególnych eksperymentach przeliczono na procent wiązania danego jonu z roztworu.

ANALIZA I Dyskusja Wyników

1. Charakterystyka nanokompozytów Fe₃O₄@SiO₂-R

1.1. Morfologia i wielkość

Otrzymane nanocząstki to ciała stałe w formie proszków o brązowej barwie. Morfologię oraz rozmiar każdego badanego nanomateriału określono na podstawie obrazów mikroskopowych SEM i/lub TEM. Wszystkie badane nanocząstki obserwowane były w zaglomeryzowanym stanie w związku z ich magnetyczną naturą i naturalną tendencją do tworzenia aglomeratów. Na podstawie obrazów mikroskopowych można stwierdzić, że nanostruktury charakteryzują się dużą jednorodnością kształtu i wielkości. Wszystkie otrzymane nanocząstki mają quasi-sferyczny kształt o średnicy nie przekraczającej 50 nm. Średni rozmiar nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-EDTA (Załącznik 1, Fig. 2, str. 591) i Fe₃O₄@SiO₂-cyclen (Załącznik 3, Fig. 2, str. 4) wynosił około 20 nm. Natomiast wymiary serii nanocząstek z różną ilością grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym Fe₃O₄@SiO₂-N_n (Załącznik 2, Fig. 2 i 3, str. 4) mieściły się w przedziale 30–50 nm. Dodatkowo rozmiar nanostruktur zawierających cyklen jako grupę funkcyjną, został potwierdzony również przez analizę XRPD (Załącznik 3, Fig. 3, str. 5).

1.2. Skład i struktura

Widma FT-IR wykonano w celu sprawdzenia obecności grup funkcyjnych na powierzchni nanomagnetytu po każdym etapie syntezy i funkcjonalizacji (Załącznik 1, Fig. 3, str. 591; Załącznik 2, Fig. 4, str. 3; Załącznik 3, Fig. 4, str. 4). W celu oceny efektywności kolejnych etapów funkcjonalizacji nanocząstek Fe₃O₄ przeprowadzono również analizę XPS o wysokiej rozdzielczości (Załącznik 1, Table 1, Fig 4, str.592; Załącznik 2, Table 1 str. 6, Fig. 5, str 5; Załącznik 3, Table 1, Fig. 2a, 2b, str. 4). Analizę FT-IR i XPS przeprowadzono dla niemodyfikowanych nanocząstek Fe₃O₄, nanocząstek typu rdzeń-powłoka pokrytych krzemionką Fe₃O₄@SiO₂ oraz wszystkich funkcjonalizowanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-R.

Dekonwolucja pików, widm uzyskanych metodą XPS, przeprowadzona dla wszystkich próbek w zakresie energii wiązania Fe2p ujawniła obecność dwóch stopni utlenienia żelaza: Fe²⁺ (pik Fe2p_{3/2} przy około 709 eV) i Fe³⁺ (Fe2p_{3/2} przy około 711 eV) w Fe₃O₄. Natomiast na widmach FT-IR analizowanych próbek pojawiają się dwa pasma absorpcji w zakresie liczby falowej od 440 cm⁻¹ do 600 cm⁻¹, które są

charakterystyczne dla drgań rozciągających wiązania metal–tlen, co również potwierdziły piki XPS przy energii wiązania nieco poniżej 530 eV.

Wraz z pojawieniem się na powierzchni nanomagnetytu powłoki krzemionkowej SiO₂ oraz zewnętrznych grup funkcyjnych zaobserwowano zmniejszenie się intensywności pasma Fe–O, co potwierdza skuteczną funkcjonalizację powierzchni nanocząstek. Ponadto, na widmach FT-IR nanocząstek pokrytych krzemionką Fe₃O₄@SiO₂ pojawia się pasmo przy wartości liczby falowej nieco poniżej 1100 cm⁻¹ odpowiadające symetrycznym i asymetrycznym wibracjom rozciągającym Si–O–Si. Pomyślnie utworzenie powłoki krzemionkowej potwierdzono również obecnością pików Si2p i O1s w zakresach energii charakterystycznych dla krzemionki, odpowiednio przy około 103 eV oraz około 530 eV.

Widma wykonane dla funkcjonalizowanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-R ujawniają również charakterystyczne pasma dla danych grup funkcyjnych. Zestawienie grup funkcyjnych oraz odpowiadających im liczb falowych przedstawia Tabela 4.

Tabela 4. Zestawienie analizy widm FT-IR i XPS otrzymanych dla funkcjonalizowanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-R wraz z odpowiadającymi im wartościami.

Symbole nanocząstek Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -R	Grupa	Liczba falowa [cm ⁻¹]	Energia wiązania [eV]	Źródło
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -EDTA	C–O	1399	285,3	Załącznik 1, Fig. 3, Fig. 4, Table 1, str. 591-592
	C=O	1633	532,3	
	COOH	3433	288,2	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -N _n	C–N	1458	286,1	Załącznik 2, Fig. 4, Fig. 5, Table 1, str. 4-6
	N–H	1563	399,2	
	–NH ₂	3402	401,2	
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -cyclen	C–N	1359	400,6 (NC–O)	Załącznik 3, Fig. 2a i b, Table 1, Fig. 4, str. 4 i 6
	N–H	1536	399,3 (NH–C)	
		1624		
	C–H	2850		
2921				

Na widmach XPS nanocząstek funkcjonalizowanymi grupami EDTA można zaobserwować pojedynczą formę azotu osiągającą maksimum dla wartości charakterystycznej wiązania C–N w EDTA przy 400,3 eV. Widmo C1s ujawniło trzy piki charakterystyczne dla grup COOH (przy 288,2 eV) i wiązań C–O lub C–N

(przy 285,3 eV), C–C (przy 248,4 eV). Największe dodatnie przesunięcie odpowiada wiązaniom C=O grup karboksylowych.

Kształt widm N1s zarejestrowanych dla serii nanocząstek o różnej liczbie grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ ujawnia duże różnice. Każda z analizowanych nanocząstek zawiera azot w dwóch różnych stanach chemicznych, przy czym ich ilość znacznie się różni. Pik przy wyższych wartościach energii wiązania (401,2 eV), dominujący w przypadku próbki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ odpowiada terminalnym grupom -NH_2 . Obecność drugorzędowych grup aminowych -NH- (399,2 eV) w nanocząstkach $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ znajduje odzwierciedlenie w widmach N1s. Wraz ze wzrostem liczby drugorzędowych grup aminowych w łańcuchu maleje udział końcowych grup aminowych do 45% dla próbek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i do 18% dla próbek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$.

Skuteczność procesu syntezy $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ można jednoznacznie potwierdzić na podstawie widma XPS N1s. Pik obserwowany dla energii wiązania 399,3 eV jest charakterystyczny dla wiązań NH-C . Natomiast pik przy 400,6 eV odpowiada wiązaniom NC=O .

1.3. Stabilność koloidu i hydrofilowość modyfikowanej powierzchni

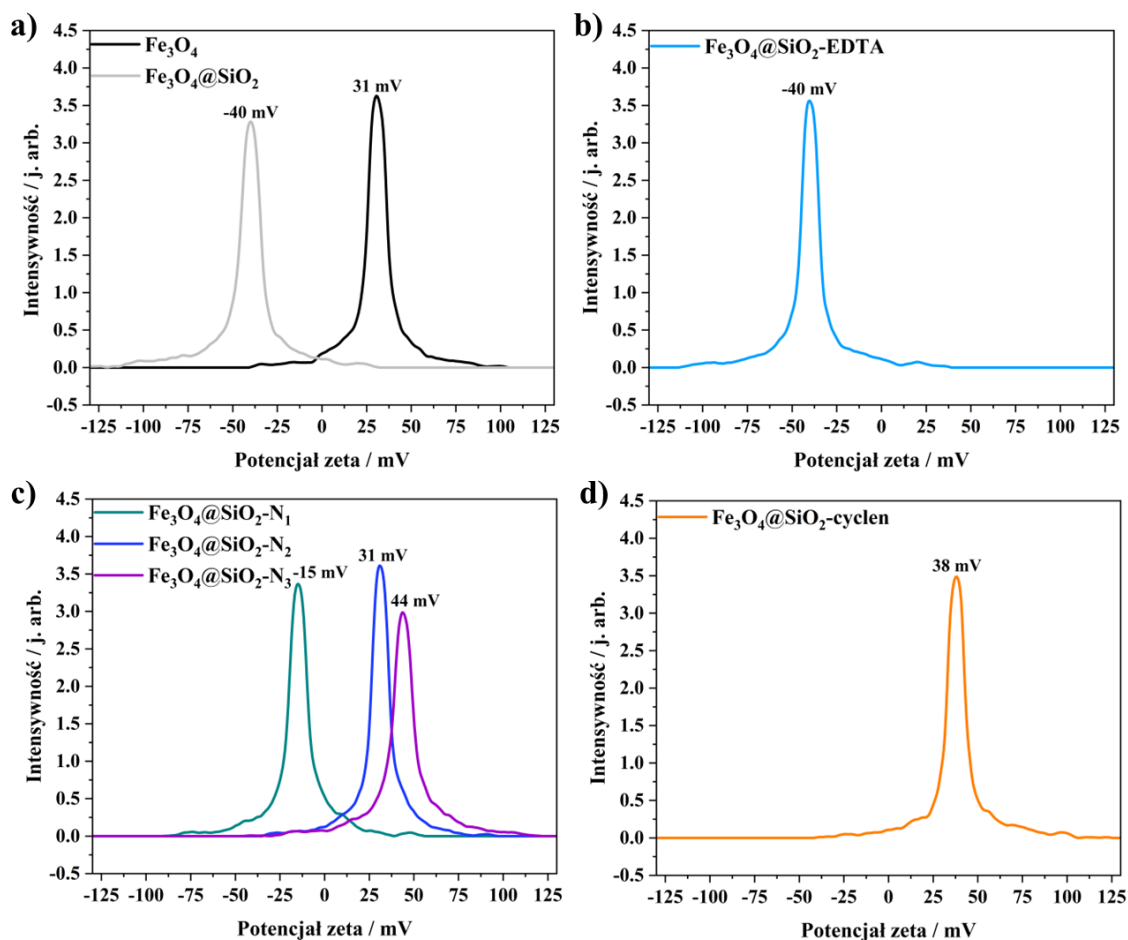
Potencjał zeta (ζ) to potencjał elektryczny występujący na granicy faz adsorpcyjnej i dyfuzyjnej przy powierzchni zdyspergowanych nanocząstek [122]. Jednym z najpopularniejszych zastosowań potencjału zeta jest jego powiązanie ze stabilnością układu koloidalnego [123]. Nanocząstki o podobnym ładunku mają mniejszą skłonność do aglomeracji, a w miarę wzrostu ich bezwzględnego potencjału zeta (zawiesiny o $|\zeta| > 30$) wzrasta stabilność koloidu [124]. Zakresy stabilności roztworów koloidalnych nanocząstek przedstawia Rysunek 16.



Rysunek 16. Zakresy stabilności koloidu dla wskazanych potencjałów zeta [124].

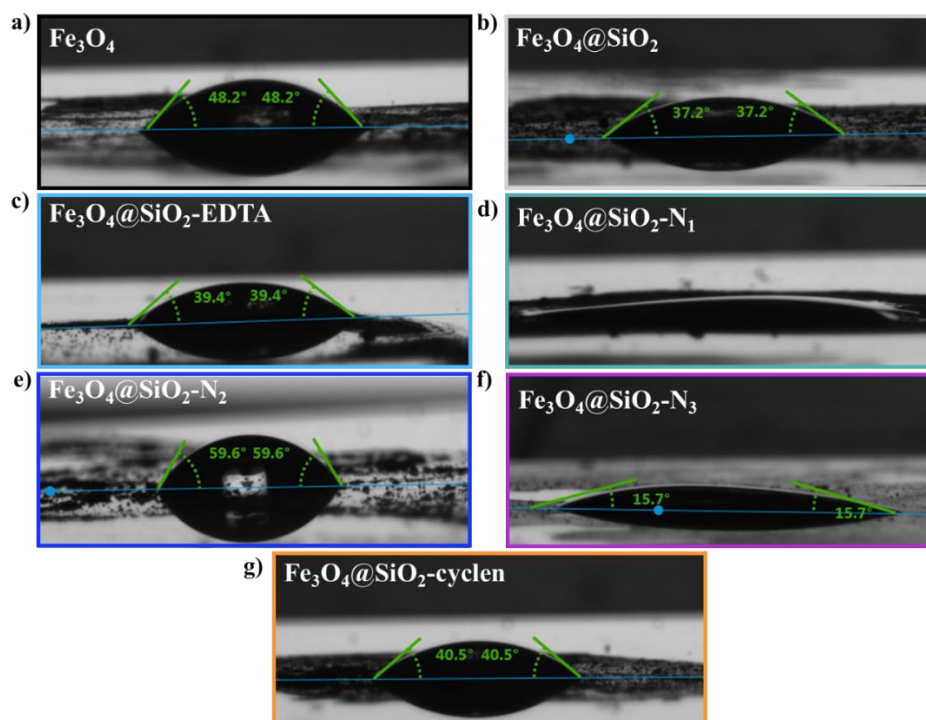
Potencjały zeta dla zdyspergowanych układów serii $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ badanych nanocząstek w większości przyjmowały wartości $|\zeta| > 30$ (Rysunek 17). Jedyne zawiesina

nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ przyjmowała wartość potencjału zeta -15 mV (Rysunek 17c). Oznacza to, że pomimo swojej naturalnej skłonności do aglomeracji, badane nanocząstki charakteryzują się umiarkowaną stabilnością w wodzie po utworzeniu dyspersji w kąpeli ultradźwiękowej.



Rysunek 17. Wykresy potencjału zeta dla nanocząstek: a) Fe_3O_4 oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ oraz d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$.

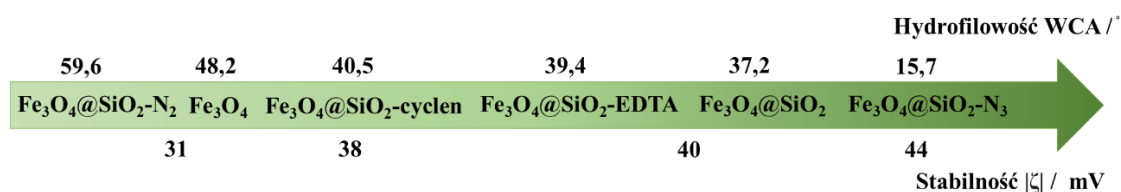
Zwilżalność jest miarą oddziaływania cieczy z ciałem stałym, a tym samym zdolnością cieczy do utrzymywania kontaktu z twardą powierzchnią. Parametrem zwilżalności jest kąt zwilżania (WCA). Na jego podstawie można określić hydrofilowość bądź hydrofobowość utworzonej powierzchni. Na zwilżalność materiału wpływają: porowatość, charakter chemiczny oraz energia powierzchniowa.



Rysunek 18. Fotografie pomiaru kąta zwilżania (WCA) dla nanocząstek: a) Fe_3O_4 , b) $Fe_3O_4@SiO_2$, c) $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$, d) $Fe_3O_4@SiO_2-N_1$, e) $Fe_3O_4@SiO_2-N_2$, f) $Fe_3O_4@SiO_2-N_3$ oraz g) $Fe_3O_4@SiO_2-cyclen$.

Kąt zwilżania został zmierzony dla wszystkich badanych nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$ w postaci cienkich filmów naniesionych na płytkę szklaną. WCA dla wszystkich nanomateriałów wynosił mniej niż 90° (Rysunek 18), co oznacza, że charakteryzują się one dobrą zwilżalnością.

Warto zauważyć, że hydrofilowość powierzchni nanocząstek oraz stabilność koloidów w wodzie układają się w szereg, co obrazuje Rysunek 19.



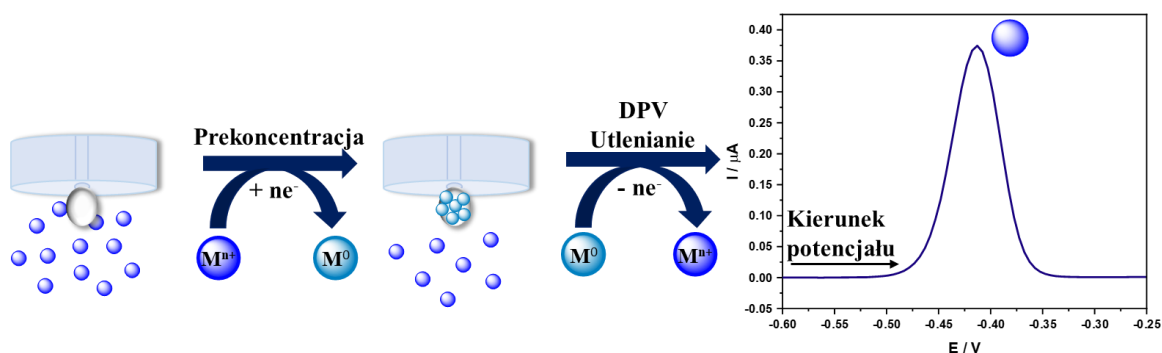
Rysunek 19. Schemat przedstawiający zależność pomiędzy hydrofilowością badanych nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$ a stabilnością ich koloidu w wodzie.

Kąt zwilżania dla niemodyfikowanych nanocząstek Fe_3O_4 wynosił $48,2^\circ$. Nanocząstki Fe_3O_4 charakteryzowały się najmniejszą stabilnością w wodzie. Pokrycie nanomagnetytu krzemionką, a tym samym pojawienie się na powierzchni grup $-OH$ oraz ładunku wpłynęło na zmniejszenie wartości WCA o 11° , a tym samym wzrost

hydrofilowości powierzchni i stabilności uzyskanego układu w wodzie. Modyfikacja powierzchni nanocząstek grupami funkcyjnymi zawierającymi nawet krótkie, alifatyczne fragmenty hydrofobowe, powoduje wzrost wartości WCA, a tym samym zwiększenie hydrofobowości powierzchni względem struktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Jednocześnie nieznacznie spada stabilność koloidu nanocząstek funkcjonalizowanych $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$. Najwyższy kąt zwilżania ($59,6^\circ$), a tym samym najbardziej hydrofobowy charakter, odnotowano dla nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$. Natomiast najmniejsze wartości WCA zmierzono dla nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ ($15,7^\circ$). Niewpisanie się nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ w obserwowany trend może być spowodowane wpływem różnic w labilności łańcucha alifatycznego na powierzchni nanocząstek. Wartości WCA nie udało się wyznaczyć dla struktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, najprawdopodobniej ze względu na bardzo wysoką porowatość powierzchni otrzymanej po nałożeniu nanocząstek na szkiełko mikroskopowe.

2. Badania elektrochemiczne

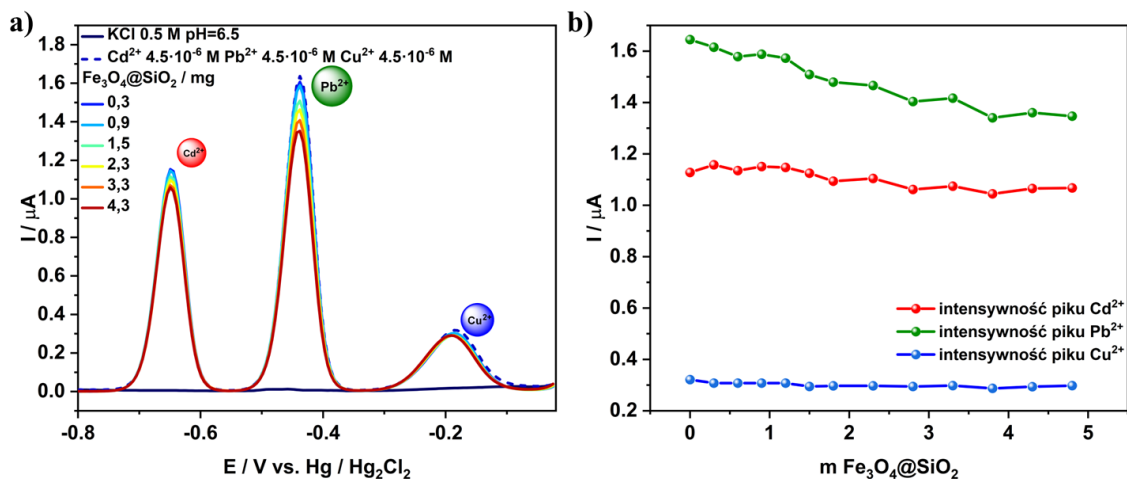
Wszystkie eksperymenty elektrochemiczne obejmowały dwuetapową analizę DPASV. W pierwszej kolejności jony Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} zateżano w kropli rtęci elektrody pracującej poprzez przyłożenie ujemnego potencjału ($-0,9\text{ V}$). Następnie rejestrowano wartości prądu uzyskane przez utlenianie podczas przesunięcia potencjału w kierunku anodowym (od $-0,8\text{ V}$ do $0,0\text{ V}$) (Rysunek 20).



Rysunek 20. Schemat stosowanej procedury badawczej DPASV.

2.1. Wpływ obecności grup funkcyjnych na powierzchni nanocząstek Fe_3O_4 na wiązanie jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+}

W celu weryfikacji wpływu obecności grup funkcyjnych na powierzchni magnetytu na jakość wiązania jonów z roztworu przeprowadzono miareczkowanie mieszaniny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} za pomocą niefunkcjonalizowanych nanocząstek Fe_3O_4 (Załącznik 4, Ryc. 3, str. 128) oraz struktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (Rysunek 21).



Rysunek 21. a) Woltamperogram DPASV miareczkowania mieszaniny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} za pomocą nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ oraz b) wykres zależności intensywności pikiny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} od masy dodanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

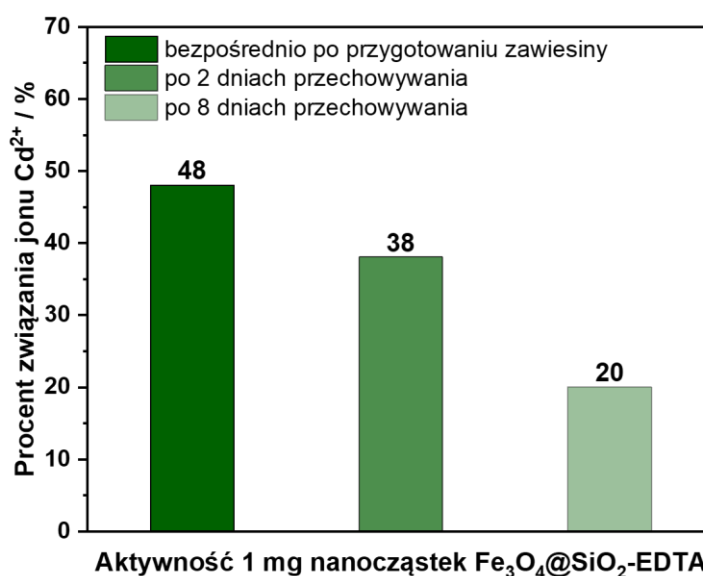
Pomimo dodawania kolejnych porcji nanocząstek na woltamperogramach nie zaobserwowano znaczących zmian intensywności pików jonów. Jedynie w przypadku miareczkowania nanocząstkami $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ odnotowano niewielki spadek intensywności pikiny jonów ołowiu. Wskazuje to na brak bądź znikome powinowactwo zarówno nanocząstek magnetytu jak i struktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ do badań jonów.

Dlatego w dalszej części pracy postanowiono sprawdzić jak obecność wybranych grup funkcyjnych -R na powierzchni nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ wpływa na stopień wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} .

Otrzymane wyniki badań pokazały obniżenie intensywności pików w przypadku zastosowania nanocząstek z funkcjonalizowaną powierzchnią $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ wynika z obecności grup funkcyjnych. Z tego powodu w dalszej części pracy oddziaływania między badanymi nanocząstkami a jonami metali nazywane będą wiązaniem.

2.2. Aktywność nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ w roztworze

Na przykładzie nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ przeprowadzono badanie zmian ich aktywności w czasie przechowywania w roztworze. W tym celu sporządzono zawiesinę nanocząstek w roztworze elektrolitu podstawowego (0,5 M KCl, pH 6,5) po czym zbadano ich zdolność wiązania bezpośrednio po przygotowaniu zawiesiny, po dwóch oraz po ośmiu dniach przechowywania koloidu (Załącznik 1, Fig. 11, str. 595). Aktywność nanocząstek określono na podstawie stopnia wiązania jonów Cd^{2+} ($4,9 \cdot 10^{-6}$ M) z roztworu (Załącznik 1, Fig. 10, str. 595, Rysunek 22).



Rysunek 22. Zmiany stopnia wiązania jonów Cd^{2+} ($4,9 \cdot 10^{-6}$ M) przez 1 mg nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ podczas przechowywania ich zawiesiny w roztworze elektrolitu podstawowego w czasie.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że przechowywanie zawiesiny nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ w 0,5 M roztworze KCl wpływa na zmniejszenie ich zdolności do wiązania jonów. Ilość związanych jonów z roztworu spada ponad 2-krotnie po 8 dniach przechowywania nanocząstek w roztworze.

Z tego względu we wszystkich eksperymentach zawiesinę nanocząstek zawsze przygotowywano bezpośrednio przed przystąpieniem do pomiarów elektrochemicznych.

2.3. Kinetyka wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$

W celu określenia czasu niezbędnego do osiągnięcia równowagi w roztworze jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} po dodaniu określonej porcji nanocząstek, przeprowadzono badania kinetyki wiązania na przykładzie nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ (Załącznik 1, Fig. 6 i 7, str. 593) i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ (Załącznik 3, Fig 5, str. 6 i Figure S1).

Wszystkie voltamperogramy DPASV rejestrowano natychmiast po dodaniu porcji nanocząstek do roztworu jonowego, a następnie w ustalonych odstępach czasu mieszania roztworu. Na wykresach zamieszczonych w publikacjach przedstawiono jednak rzeczywisty czas przebywania nanocząstek w roztworze ze względu na długość pomiaru DPASV.

Dodanie porcji nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ do roztworu zawierającego jony Cd^{2+} spowodowało znaczny spadek intensywności pików po pierwszych 7 minutach. Następnie odnotowano znikomy spadek intensywności w czasie, a równowaga ustaliła się po 19 minutach. Zmiany zarejestrowane w pomiarach wiązania jonów ołowiu nie były tak wyraźne. Dodatkowo intensywność pików Pb^{2+} zmalała, po czym nieznacznie wzrosła i ostatecznie układ osiągnął równowagę po około 25 minutach.

Po dodaniu jednej porcji nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ do mieszaniny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} (Załącznik 3, Fig 5, str. 6) zaobserwowano jedynie spadek intensywności pików jonu Cu^{2+} . Pozwala to stwierdzić, że dodatek 1 mg nanocząstek nie jest wystarczający na wiązanie jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} . Na podstawie przeprowadzonego doświadczenia można stwierdzić, że równowaga w roztworze ustala się nie później niż po 15 minutach od dodania porcji nanocząstek. Odmienne zjawisko zaobserwowano w przypadku eksperymentu z niezależnymi roztworami jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} (Załącznik 3, Figure S1). W tym przypadku odnotowano spadek intensywności pików w czasie zarówno dla jonu Cd^{2+} jak i Cu^{2+} . Można przyjąć, że w przypadku jonów Cd^{2+} i Cu^{2+} równowaga w roztworze ustala się po około 50 minutach od dodania nanocząstek.

Po przeanalizowaniu kinetyki wiązania jonów przez funkcjonalizowane nanocząstki stwierdzono, że optymalny czas od dodania porcji nanocząstek do roztworu do wykonania jednostkowego pomiaru wynosi około 20 min. Ponadto otrzymane wyniki sugerują, że na poziom wiązania jonów może wpływać ilość dodanych nanocząstek. W związku z tym nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ poddano dalszym badaniom mającym na

celu określenia ich zdolności wiązania poprzez miareczkowanie roztworu jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} .

2.4. Stopień wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} za pomocą nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$ z roztworu

W celu określenia zdolności wiązania badanych nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$ wobec wybranych jonów metali ciężkich przeprowadzono miareczkowanie za pomocą zawiesiny nanocząstek. Tabela 5 przedstawia maksymalne procenty wiązania jonów wyznaczonych w badanych roztworach.

Tabela 5. Wartości procentowe wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} z roztworów indywidualnych oraz w ich mieszaninie przez funkcjonalizowane nanocząstki $Fe_3O_4@SiO_2-R$.

Symbole nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$	Badane jony						Źródło
	indywidualnie			w mieszaninie			
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	
$Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$	96%	41%	–	–	–	–	Załącznik 1
$Fe_3O_4@SiO_2-N_1$	37%	98%	94%	31%	97%	86%	Załącznik 2, Załącznik 4
$Fe_3O_4@SiO_2-N_2$	10%	98%	17%	60%	96%	0%	
$Fe_3O_4@SiO_2-N_3$	39%	0%	95%	0%	0%	93%	
$Fe_3O_4@SiO_2-cyclen$	90%	73%	89%	88%	79%	83%	Załącznik 3

*Kolorem zielonym zaznaczono najwyższe osiągnięte procenty wiązania dla danych nanocząstek. Natomiast na czerwono zerowy procent wiązania, gdzie nie obserwowano wiązania jonów przez nanocząstki.

W pierwszej kolejności analizowano nanocząstki $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ pod względem zdolności wiązania jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} w roztworach indywidualnych (Załącznik 1). Nanocząstki te wykazały większe powinowactwo do jonów Cd^{2+} niż Pb^{2+} , wiążąc 96% jonów z roztworu.

W kolejnym etapie badań postanowiono porównać zdolności wiążące serii nanocząstek różniących się ilością grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym $Fe_3O_4@SiO_2-N_n$, poszerzając eksperymenty o jony Cu^{2+} . Dodatkowo badania wiązania jonów przeprowadzono zarówno w roztworach indywidualnych jonów (Załącznik 4) jak i w ich mieszaninie (Załącznik 2). Warto zaznaczyć, że nanocząstki zawierające dwie

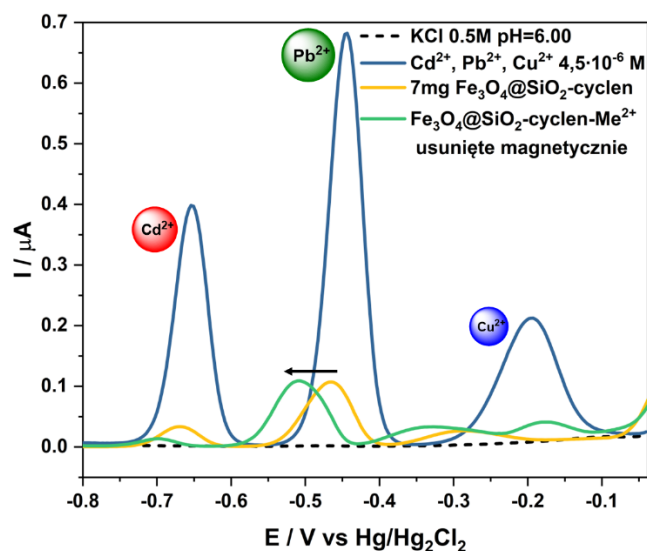
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i trzy $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ grupy aminowe w łańcuchu zewnętrznym wykorzystano do wiązania jonów po raz pierwszy. Wcześniej nie odnotowano doniesień literaturowych odnoszących się do tego typu doświadczeń. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można stwierdzić, że najwyższą zdolność wiązania zaobserwowano dla nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ wobec jonów Pb^{2+} , gdzie procent wiązania zarówno w roztworze indywidualnym jak i w mieszaninie w każdym przypadku wynosił ponad 95%. Warto zauważyć, że nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ w bardzo wysokim stopniu wiążą również jony Cu^{2+} , podczas gdy te z dwoma grupami aminowymi prawie wcale. Należy zwrócić uwagę na fakt, że największą tendencję do wiązania jonów Cu^{2+} zarówno w mieszaninie jak i w roztworze indywidualnym wykazują nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$. Jednocześnie można stwierdzić, że nie mają one zdolności wiązania jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} , choć w roztworze indywidualnym w nieznacznym stopniu wiążą jony Cd^{2+} .

Jako ostatnie, pod względem zdolności wiązania jonów zbadano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ (Załącznik 3). Wyniki doświadczeń wykazały, że mają one duży stopień wiązania wobec wszystkich badanych jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} , który wahał się od 73% do 90%. Niezależnie od tego czy pomiary wykonano w roztworze indywidualnym czy w mieszaninie jonów stopień wiązania jonów układał się w szeregu $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$.

Rekapituluując, spośród wszystkich badanych nanocząstek najwyższą zdolność wiązania jonów Cd^{2+} posiadają nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$. Jony Pb^{2+} w wysokim i bardzo zbliżonym stopniu były wiązane zarówno przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$. Natomiast selektywne wobec jonów miedzi okazały się być nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$.

2.5. Magnetyczna izolacja jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} związanych przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen

Na podstawie pomiarów nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen z mieszaniną jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} zbadano skuteczność separacji nanocząstek z zaadsorbowanymi jonami metali ciężkich za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (Załącznik 3, Fig. 8, str. 9, Rysunek 23).

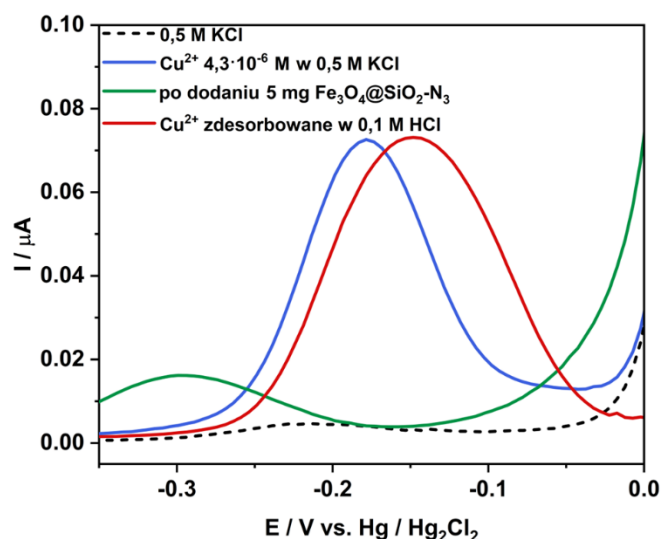


Rysunek 23. Woltamperogram DPASV przedstawiający eksperyment magnetycznej separacji nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen z zaadsorbowanymi jonami Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} .

Do roztworu mieszaniny jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} (linia niebieska) dodano 7 mg nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen w celu ich wiązania w jak najwyższym stopniu (linia żółta). Zaobserwowano znaczny spadek intensywności pików utleniania jonów. Następnie za pomocą magnesu odizolowano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen- Me^{2+} , a supernatant poddano pomiarowi DPASV (linia zielona). Na woltamperogramie poza nieznacznym przesunięciem pików w kierunku ujemnych wartości potencjałów nie zaobserwowano znaczących zmian. Przesunięcie położenia pików może być następstwem odseparowania nanocząstek z roztworu. Konkludując, otrzymany wynik jednoznacznie potwierdza wydzielenie z roztworu wszystkich związanych jonów wraz z nanocząstkami.

2.6. Sorpcja oraz desorpcja jonów Cu^{2+} z nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$

Ze względu na selektywność nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ wobec jonów Cu^{2+} oraz wysoki stopień wiązania tych jonów z roztworu dla tego układu przeprowadzono eksperyment sorpcji i desorpcji (Załącznik 2, Fig. 11, str. 8, Rysunek 24).



Rysunek 24. Woltamperogramy DPASV przedstawiające proces sorpcji i desorpcji jonów Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ w roztworze elektrolitu podstawowego 0,5M KCl.

W pierwszej kolejności wykonano pomiar roztworu jonów Cu^{2+} o stężeniu $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ w elektrolicie podstawowym. W celu wiązania jonów do roztworów dodano po 5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ i wytrząsano przez 40 minut. Na woltamperogramach można zaobserwować znaczny spadek intensywności pików. Następnie nanocząstki wraz ze związanymi jonami $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3\text{-Cu}^{2+}$ zebrano magnetycznie, a supernatant usunięto. W celu desorpcji jonów miedzi z nanocząstek dodano do nich 10 ml 0,1 M roztworu HCl. W wyniku reakcji protonowania grup aminowych na powierzchni nanocząstek poprzez obniżenie pH dochodzi do desorpcji jonów (Załącznik 2, Fig. 12, str. 9). Skuteczność wymywania jonów Cu^{2+} w 0,5 M KCl, obliczona na podstawie intensywności pików, wyniosła 99,9% (Załącznik 2, Fig. 11, str. 8).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania własne prezentowane w niniejszej dysertacji są realizacją głównego celu pracy jakim było badanie zdolności wiążących, funkcjonalizowanych nanocząstek typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ względem wybranych jonów metali ciężkich takich jak: kadmu, ołowiu i miedzi.

W pierwszym etapie badań zsyntetyzowano nanocząstki magnetytu Fe_3O_4 , który użyto później jako rdzeń do dalszych modyfikacji, stosując metodę współstrącania. Następnie, opierając się na procedurze Stöbera, poddano je silanizacji otrzymując nanostruktury typu rdzeń-powłoka $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Tak przygotowane platformy wykorzystano jako podstawę do dalszej funkcjonalizacji. Jako pierwsze otrzymano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, opierając się na procedurze syntezy, która została wcześniej opisana w literaturze. W następnym etapie uzyskano serię nanocząstek różniących się ilością grup aminowych w łańcuchu alkilowym funkcjonalizującym powierzchnię nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$. Nanocząstki typu rdzeń-powłoka z grupą funkcyjną w postaci N-propyloaminy $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ zostały opisane w literaturze wcześniej. Natomiast synteza nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ i $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ oraz ich wykorzystanie do wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} zostały przedstawione po raz pierwszy. Jako ostatnie zaprojektowano i otrzymano nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ zawierające w strukturze 1,4,7,10-tetraazacyklododekan jako zewnętrzną grupę funkcyjną. Otrzymanie takich nanostruktur zostało poprzedzone syntezą samego modyfikatora, ponieważ nie jest to związek dostępny komercyjnie (Załącznik 3, Fig. 1a), str. 2-3). Procedura syntezy oraz badania nad nanocząstkami $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ stanowią novum w powyższej pracy i nie zostały wcześniej opisane w literaturze. Wszystkie nanostruktury otrzymano w stanie stałym w postaci brązowego proszku.

Wszystkie badane nanostruktury scharakteryzowano pod względem morfologii, składu i struktury, hydrofilowości oraz stabilności ich koloidu w wodzie, wykorzystując techniki takie jak: SEM, TEM, FT-IR, XPS, XRPD, pomiar potencjału zeta ζ oraz pomiar kąta zwilżania WCA. Analiza mikroskopowa oraz spektroskopowa potwierdziła skuteczność założonego procesu syntezy, a tym samym strukturę otrzymanych nanokompozytów. Na podstawie obrazów SEM oraz TEM ustalono ich rozmiar, który mieścił się w zakresie 20–50 nm. Na podstawie pasm i pików obecnych na widmach FT-IR i XPS potwierdzono przyłączenie do powierzchni nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ poszczególnych grup funkcyjnych, oznaczonych w pracy jako -R: EDTA, N_1 , N_2 , N_3 oraz

cyclen. Na podstawie badań WCA i potencjału zeta stwierdzono, że wszystkie analizowane nanocząstki charakteryzowały się hydrofilowością ($WCA < 90^\circ$) oraz umiarkowaną stabilnością ich koloidów w wodzie. Dodatkowo zaobserwowano zależność, że wraz ze wzrostem hydrofilowości zwiększa się stabilność koloidu tych nanocząstek w wodzie. Jednym z najmniejszych WCA charakteryzowały się nanostruktury mające na powierzchni grupy hydroksylowe – $Fe_3O_4@SiO_2$. Zakotwiczenie łańcucha alkilowego na powierzchni takiej nanocząstki zmniejszało ich hydrofilowość. Uznano, że niewpisanie się nanocząstek z serii $Fe_3O_4@SiO_2-N_n$ w obserwowany trend może wynikać z różnic w labilności łańcucha alkilowego, bądź zwiększonej porowatości otrzymanej powierzchni.

Wyznaczenie zdolności wiążących dla badanych nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-R$ przeprowadzono z wykorzystaniem techniki elektrochemicznej DPASV i wiszącej elektrody rtęciowej HDME metodą zatężania analitu w kropli. Zastosowanie elektrody rtęciowej wobec analizy nanocząstek odnotowano po raz pierwszy. Wykorzystano ją ze względu na samoodtwarzającą się powierzchnię, a tym samym możliwość uniknięcia zanieczyszczenia elektrody pochodnymi Fe_3O_4 oraz otrzymywanie powtarzalnych wyników, co potwierdziły przeprowadzone eksperymenty. Przeprowadzenie doświadczeń elektrochemicznych poprzedzono optymalizacją warunków pomiarowych. Po pierwsze dobrano odpowiednie pH (6-6,5) badanych roztworów w celu uniknięcia zbyt dużego stopnia protonowania grup aminowych w łańcuchach zewnętrznych nanocząstek, co obniżałoby ich zdolności wiążące. Dobrany zakres pH uwzględnia możliwość hydrolizy jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} powyżej tych wartości. Jako optymalny czas zatężania analitu w kropli wyznaczono 90 s przy przyłożonym potencjale -0,9 V. Warunki pomiarowe DPASV szczegółowo opisano w załączonych publikacjach (Załącznik 1, 2, 3).

Następnie zweryfikowano wpływ obecności grup funkcyjnych na powierzchni nanostruktur $Fe_3O_4@SiO_2$ na stopień wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} . Wyniki przeprowadzonych analiz wykazały, że niefunkcjonalizowane nanocząstki Fe_3O_4 oraz struktury typu rdzeń-powłoka $Fe_3O_4@SiO_2$ nie wykazują zdolności wiązania wyżej wymienionych jonów. Na tej podstawie można stwierdzić, że dopiero przyłączenie grup funkcyjnych do powierzchni nanostruktur wpływa na ich właściwości wiążące jony metali.

Przeprowadzono badania zmiany aktywności nanocząstek $Fe_3O_4@SiO_2-EDTA$ w czasie przechowywania ich zawiesiny w roztworze elektrolitu podstawowego 0,5 M

KCl pH 6,0. Wyniki eksperymentów stanowczo pokazują, że badane nanostruktury wykazują najlepsze właściwości wiążące, gdy zostaną świeżo przygotowane, natomiast przechowywane w roztworze wodnym z czasem tracą zdolność wiązania jonów Cd^{2+} . Z tego powodu nanocząstki były zawsze przechowywane w stanie suchym, a ich zawiesina była przygotowywana bezpośrednio przed wykonaniem pomiarów elektrochemicznych.

Kontynuacją prowadzonych pomiarów elektrochemicznych były badania kinetyki wiązania. Doświadczenia te przeprowadzono na przykładzie nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ w niezależnych roztworach jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-cyclen}$ zarówno w niezależnych roztworach jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} jak również w ich mieszaninie. Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono czas niezbędny od momentu dodania porcji nanocząstek do roztworu do ustabilizowania się układu, który wynosił około 20 min.

Meritum realizacji założonych w pracy zadań badawczych było porównanie stopnia wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-R}$. W tym celu przeprowadzono miareczkowania roztworów jonów indywidualnych jak i ich mieszanin za pomocą zawiesiny badanych nanocząstek, rejestrując każdorazowo voltamperogram DPASV po dodaniu kolejnej porcji $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-R}$. Właściwości wiążące nanocząstek przedstawiono w postaci wartości procentowej wiązania jonu w badanych roztworze. Najwyższe stopnie wiązania jonów, wynoszący ponad 90%, odnotowano dla nanocząstek z zaadsorbowanymi jonami: $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-Cd}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_1\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_2\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_3\text{-Cu}^{2+}$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-cyclen-Cd}^{2+}$. Ponadto nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_3$ nie wykazywały zdolności wiązania wobec jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} ani w roztworach indywidualnych ani mieszaninie jonów. Jednocześnie nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_3$ uznano za selektywne wobec jonów Cu^{2+} . Odmienne, nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-cyclen}$ charakteryzowały się wysokim stopniem wiązania wobec wszystkich analizowanych jonów, dlatego też uznano je za adsorbent uniwersalny.

Na podstawie wykonanych badań udowodniono skuteczność wiązania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-cyclen}$ poprzez ich izolację za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego oraz sprawdzenie obecności jonów w pozostałym roztworze. Wyniki przeprowadzonych badań pokazały, że wszystkie zaadsorbowane jony zostały usunięte z roztworu wraz z nanocząstkami, co wskazuje na trwałe ich związanie przez nanoadsorbent. Przeprowadzone eksperymenty wskazują możliwość desorpcji jonów Cu^{2+} z nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_3$ poprzez obniżenie wartości pH roztworu.

W rezultacie uzyskano niemal całkowity odzysk zaadsorbowanych jonów miedzi z nanocząstek. Rezultaty przedstawionych badań potwierdzają możliwość praktycznego zastosowania badanych nanomateriałów do izolacji jonów metali z roztworu wodnego.

Podsumowując, otrzymane wyniki badań wskazują na to, że wszystkie z badanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-R}$ mogą być wykorzystywane jako skuteczne adsorbenty wybranych jonów metali ciężkich. Ponadto, realizacja wszystkich zadań badawczych postawionych w pracy doktorskiej przyczyniła się do poszerzenia zakresu użytecznej wiedzy, niezbędnej do zaprojektowania i stworzenia skutecznego nanoadsorbentu opartego na magnetycznym tlenku żelaza Fe_3O_4 .

Perspektywicznie, prezentowane w pracy nanocząstki mogą nie tylko mieć potencjalne zastosowanie jako adsorbenty szerszego zakresu jonów metali ciężkich, ale także mogą zostać wykorzystane jako adsorbenty innych zanieczyszczeń środowiska m.in. związków organicznych. Co więcej, w zastosowaniach elektrochemicznych z powodzeniem mogą wzbogacić gamę modyfikatorów powierzchni elektrod tworząc sensory jonów metali bądź innych analitów. Analizując bardzo szeroką aplikacyjność nanocząstek Fe_3O_4 , hipotetycznie, testowane w pracy, nowo zaprojektowane i otrzymane nanocząstki mogłyby zostać wykorzystane nie tylko w oczyszczaniu wody, ale również w innych obszarach nauki, takich jak: biomedycyna, terapia celowana i systemy dostarczania leków, kataliza, powłoki pochłaniające fale elektromagnetyczne i wielu innych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Kulpa, E. Szczepańska i A. Koterwa, *Laborant*, **2020**.
- [2] D. R. Boverhof, C. M. Bramante, J. H. Butala, S. F. Clancy, M. Lafranconi, J. West i S. C. Gordon, *Regul Toxicol Pharmacol*, **2015**, 73, 137–150.
- [3] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne i M. K. Danquah, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2018**, 9, 1050–1074.
- [4] R. B. Sosman i J. C. Hostetter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 807–833.
- [5] A. Kulpa-Koterwa, T. Ossowski i P. Niedziałkowski, *Materials*, **2021**, 14, 7725.
- [6] J. Huang, J. Guan, W. Chen, D. Jin i R. Yuan, *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, **1998**, 13, 1–6.
- [7] G. S. Parkinson, *Surface Science Reports*, **2016**, 71, 272–365.
- [8] S. M. Taimoory, J. F. Trant, A. Rahdar, M. Aliahmad, F. Sadeghfar i M. Hashemzaei, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **2017**, 15, 31–39.
- [9] R. Moreno, S. Poyser, D. Meilak, A. Meo, S. Jenkins, V. K. Lazarov, G. Vallejo-Fernandez, S. Majetich i R. F. L. Evans, *Sci Rep*, **2020**, 10, 2722.
- [10] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang i W.-S. Kim, *Science and Technology of Advanced Materials*, **2015**, 16, 023501.
- [11] Y. Hashimoto, M. Taguchi, S. Fukami, H. Momono, T. Matsushita, H. Matsuda, F. Matsui i H. Daimon, *Surface and Interface Analysis*, **2019**, 51, 115–119.
- [12] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, CRC Press, Boca Raton, 3. edn., **2015**.
- [13] Y. Geng, **2014**.
- [14] R. Masrour, E. K. Hlil, M. Hamedoun, A. Benyoussef, O. Mounkachi i H. El Moussaoui, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2015**, 378, 37–40.
- [15] V. Dolgovskiy, V. Lebedev, S. Colombo, A. Weis, B. Michen, L. Ackermann-Hirschi i A. Petri-Fink, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2015**, 379, 137–150.
- [16] P. M. Enriquez-Navas i M. L. Garcia-Martin, w *Frontiers of Nanoscience*, red. J. M. de la Fuente i V. Grazu, Elsevier, **2012**, vol. 4, s. 233–245.
- [17] P. Datta, w *Polymeric Gels*, **2018**, s. 441–465.
- [18] A.-G. Niculescu, C. Chircov i A. M. Grumezescu, *Methods*, **2022**, 199, 16–27.
- [19] P. G. Jamkhande, N. W. Ghule, A. H. Bamer i M. G. Kalaskar, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, **2019**, 53, 101174.
- [20] Z. Jalil, A. Rahwanto, Mustanir, Akhyar i E. Handoko, *AIP Conference Proceedings*, **2017**, 1862, 030023.
- [21] X. Yang, K. Luo, Z. Pi, P. Shen, P. Zhou, L. He, X. Li i Q. Yang, *Separation and Purification Technology*, **2023**, 307, 122703.
- [22] N. H. A-Jarah, A. S. Wasfi i S. M. Hamidi, *Optics & Laser Technology*, **2022**, 153, 108266.
- [23] M. Nabil, S. S. Fouad, K. Easawi, S. Abdallah i Horia. F, *Optics & Laser Technology*, **2023**, 164, 109545.
- [24] I. Singh, S. K. Arora i R. J. Choudhary, *Materials Today: Proceedings*, **2020**, 21, 1976–1980.
- [25] M. S. Ansari, M. H. D. Othman, M. O. Ansari, S. Ansari i M. Z. M. Yusop, *Journal of Alloys and Compounds*, **2020**, 816, 152532.
- [26] O. T. Ng, C. B. Soh, H. F. Liu, X. S. Nguyen i E. Y. C. Ng, *Procedia Engineering*, **2017**, 216, 111–126.
- [27] A. Adi i I. Taniguchi, *Advanced Powder Technology*, **2022**, 33, 103606.
- [28] N. N. Prabhu, *JBMOA*, **2018**, 6.

- [29] S. Mane-Gavade, A. Malgave, G. Nikam, A. Koli, A. Supale i S. Sabale, *Macromolecular Symposia*, **2021**, 400, 2100140.
- [30] J.-W. Moon, C. J. Rawn, A. J. Rondinone, L. J. Love, Y. Roh, S. M. Everett, R. J. Lauf i T. J. Phelps, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, **2010**, 37, 1023–1031.
- [31] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen i H. Cong, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2020**, 281, 102165.
- [32] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. Ul Haq, A. R. Phull, J. S. Ali i A. Hussain, *Nanotechnol Sci Appl*, **2016**, 9, 49–67.
- [33] K. Mylkie, P. Nowak, P. Rybczynski i M. Ziegler-Borowska, *Materials*, **2021**, 14, 248.
- [34] K. Simeonidis, S. Mourdikoudis, M. Moulla, I. Tsiaoussis, C. Martinez-Boubeta, M. Angelakeris, C. Dendrinou-Samara i O. Kalogirou, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 316, e1–e4.
- [35] G. B. Oliveira-Filho, J. J. Atoche-Medrano, F. F. H. Aragón, J. C. Mantilla Ochoa, D. G. Pacheco-Salazar, S. W. da Silva i J. A. H. Coaquira, *Applied Surface Science*, **2021**, 563, 150290.
- [36] N. Jović Orsini, B. Babić-Stojić, V. Spasojević, M. P. Calatayud, N. Cvjetičanin i G. F. Goya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2018**, 449, 286–296.
- [37] W. Xie, Z. Guo, F. Gao, Q. Gao, D. Wang, B.-S. Liaw, Q. Cai, X. Sun, X. Wang i L. Zhao, *Theranostics*, **2018**, 8, 3284–3307.
- [38] R. Hufschmid, H. Arami, R. Matthew Ferguson, M. Gonzales, E. Teeman, L. N. Brush, N. D. Browning i K. M. Krishnan, *Nanoscale*, **2015**, 7, 11142–11154.
- [39] M. O. Besenhard, A. P. LaGrow, S. Famiani, M. Pucciarelli, P. Lettieri, N. T. Kim Thanh i A. Gavriilidis, *Reaction Chemistry & Engineering*, **2020**, 5, 1474–1483.
- [40] R. Massart, *IEEE Transactions on Magnetics*, **1981**, 17, 1247–1248.
- [41] L. Shen, B. Li i Y. Qiao, *Materials*, **2018**, 11, 324.
- [42] M. M. Ba-Abbad, A. Benamour, D. Ewis, A. W. Mohammad i E. Mahmoudi, *JOM*, **2022**, 74, 3531–3539.
- [43] G. A. Marcelo, C. Lodeiro, J. L. Capelo, J. Lorenzo i E. Oliveira, *Materials Science and Engineering: C*, **2020**, 106, 110104.
- [44] X.-M. Li, G. Xu, Y. Liu i T. He, *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*, 1, 14–24.
- [45] P. C. Panta i C. P. Bergmann, *Nano Research & Applications*, **2015**, 1.
- [46] M. A. Vergés, R. Costo, A. G. Roca, J. F. Marco, G. F. Goya, C. J. Serna i M. P. Morales, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, 41, 134003.
- [47] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang i M. Muhammed, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 1617–1627.
- [48] Z. Yangde, Z. Zhaowu, Z. Weihua, L. Xingyan, L. Zhenfa, L. Jun, X. Jianfeng, L. Yulin, H. Tiehui i P. Yifeng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials - J MAGN MAGN MATER*, **2008**, 320, 1328–1334.
- [49] Z. R. Stephen, C. J. Dayringer, J. J. Lim, R. A. Revia, M. V. Halbert, M. Jeon, A. Bakthavatsalam, R. G. Ellenbogen i M. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 6320–6328.
- [50] J.-F. Lutz, S. Stiller, A. Hoth, L. Kaufner, U. Pison i R. Cartier, *Biomacromolecules*, **2006**, 7, 3132–3138.
- [51] N. Mohamad Nor, K. Abdul Razak, S. C. Tan i R. Noordin, *Journal of Alloys and Compounds*, **2012**, 538, 100–106.
- [52] S. J. Arteaga-Díaz, S. I. Meramo-Hurtado, J. León-Pulido, A. Zuorro i A. D. González-Delgado, *Applied Sciences*, **2019**, 9, 1682.

- [53] T. Gu, Y. Zhang, S. A. Khan i T. A. Hatton, *Colloid and Interface Science Communications*, **2019**, 28, 1–4.
- [54] Y. Li, R. Jiang, T. Liu, H. Lv, L. Zhou i X. Zhang, *Ceramics International*, **2014**, 40, 1059–1063.
- [55] T. Lu, J. Wang, J. Yin, A. Wang, X. Wang i T. Zhang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2013**, 436, 675–683.
- [56] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha i S. Thomas, w *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, red. S. Mohan Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal i S. Thomas, Woodhead Publishing, **2018**, s. 121–139.
- [57] A. U. Badnore, M. A. Salvi, N. L. Jadhav, A. B. Pandit i D. V. Pinjari, *Advanced Science Letters*, **2018**, 24, 5681–5686.
- [58] Y. Snoussi, S. Bastide, M. Abderrabba i M. M. Chehimi, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2018**, 41, 551–561.
- [59] R. Abu Mukh-Qasem i A. Gedanken, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 284, 489–494.
- [60] J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li i G. Zou, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2007**, 309, 307–311.
- [61] X. Wang, Y. Liang, Y. Wang, X. Cheng, B. Wang i S. Wei, *Diamond and Related Materials*, **2023**, 135, 109833.
- [62] M. Wei, P. Zhang, B. Zhang i L. Zhao, *Inorganic Chemistry Communications*, **2022**, 143, 109762.
- [63] C. Bulin, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2023**, 231, 123337.
- [64] X. Ni, J. Zhang, L. Zhao, F. Wang, H. He i P. Dramou, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2022**, 169, 110855.
- [65] A. H. Oh, H.-Y. Park, Y.-G. Jung, S.-C. Choi i G. S. An, *Ceramics International*, **2020**, 46, 10723–10728.
- [66] S. Komarneni, *Current Science*, **2003**, 85, 1730–1734.
- [67] J. Wallyn, N. Anton i T. F. Vandamme, *Pharmaceutics*, **2019**, 11, 601.
- [68] I. Karimzadeh, M. Aghazadeh, T. Doroudi, M. Ganjali, P. Kolivand i D. Gharailou, *Journal of Cluster Science*, **2017**, 28.
- [69] X. He, Y. He, C. Wang, B. Zhu, A. Liu i H. Tang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2022**, 171, 111028.
- [70] X. Li, C. Shao, X. Wang, J. Wang, G. Liu, W. Yu, X. Dong i J. Wang, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 446, 137267.
- [71] I. Lozano, N. Casillas, C. P. de León, F. C. Walsh i P. Herrasti, *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, D184.
- [72] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M. P. Morales i P. Herrasti, *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 3436–3441.
- [73] R. Singh i R. Bhateria, *Environ Geochem Health*, **2021**, 43, 2459–2482.
- [74] R. Ghosh Chaudhuri i S. Paria, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2373–2433.
- [75] M. Kurian i S. Thankachan, *Open Ceramics*, **2021**, 8, 100179.
- [76] H. L. Ding, Y. X. Zhang, S. Wang, J. M. Xu, S. C. Xu i G. H. Li, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 4572–4580.
- [77] V. A. J. Silva, P. L. Andrade, M. P. C. Silva, A. Bustamante D., L. De Los Santos Valladares i J. Albino Aguiar, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2013**, 343, 138–143.
- [78] D. Chen, Q. Tang, X. Li, X. Zhou, J. Zang, W. Xue, J. Xiang i C. Guo, *IJN*, **2012**, 7, 4973–4982.
- [79] K. Kalantari, M. B. Ahmad, K. Shameli, M. Z. B. Hussein, R. Khandanlou i H. Khanehzaei, *Journal of Nanomaterials*, **2014**, 2014, e739485.

- [80] X. Sun, C. Zheng, F. Zhang, Y. Yang, G. Wu, A. Yu i N. Guan, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 16002–16008.
- [81] G. Gao, X. Liu, R. Shi, K. Zhou, Y. Shi, R. Ma, E. Takayama-Muromachi i G. Qiu, *Crystal Growth & Design*, **2010**, 10, 2888–2894.
- [82] H. Fatima, D.-W. Lee, H. J. Yun i K.-S. Kim, *RSC Adv.*, **2018**, 8, 22917–22923.
- [83] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen i H. Cong, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2020**, 281, 102165.
- [84] S. Patil, R. Tandon i N. Tandon, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, **2021**, 4, 100063.
- [85] M. Thirumavalavan, K. Settu i J.-F. Lee, *Current Bionanotechnology (Discontinued)*, 2, 116–121.
- [86] S. S. Kolluru, S. Agarwal, S. Sireesha, I. Sreedhar i S. R. Kale, *Process Safety and Environmental Protection*, **2021**, 150, 323–355.
- [87] T. K. Das i A. Poater, *International Journal of Molecular Sciences*, **2021**, 22, 13383.
- [88] J. Briffa, E. Sinagra i R. Blundell, *Heliyon*, **2020**, 6, e04691.
- [89] A. Ociepa-Kubicka i E. Ociepa, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, **2012**, 15, 169–180.
- [90] S. Tamjidi, H. Esmaeili i B. K. Moghadas, *Mater. Res. Express*, **2019**, 6, 102004.
- [91] S. Shi, J. Yang, S. Liang, M. Li, Q. Gan, K. Xiao i J. Hu, *Science of The Total Environment*, **2018**, 628–629, 499–508.
- [92] S. Bao, L. Tang, K. Li, P. Ning, J. Peng, H. Guo, T. Zhu i Y. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016**, 462, 235–242.
- [93] E. Ghasemi, A. Heydari i M. Sillanpää, *Microchemical Journal*, **2017**, 131, 51–56.
- [94] A. D. Salman, T. Juzsakova, R. Ákos, R. I. Ibrahim, M. A. Al-Mayyahi, S. Mohsen, T. A. Abdullah i E. Domokos, *Environ Sci Pollut Res*, **2021**, 28, 28428–28443.
- [95] S. Ghafoor i S. ATA, *Journal of the Chilean Chemical Society*, **2017**, 62, 3588–3592.
- [96] Q. Tian, X. Wang, F. Mao i X. Guo, *J. Cent. South Univ.*, **2018**, 25, 709–718.
- [97] N. Jamasbi, G. Mohammadi Ziarani, F. Mohajer, M. Darroudi, A. Badiie, R. S. Varma i F. Karimi, *Chemosphere*, **2022**, 307, 135622.
- [98] S. Haowei, J. Yang, L. Zhu, Y. Yu-xiang, H. Yuan, Y. Yang i X. Liu, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2016**, 16, 1871–1882.
- [99] F. Zhang, J. Lan, Z. Zhao, Y. Yang, R. Tan i W. Song, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, 387, 205–212.
- [100] D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang i I. Nurulla, *e-Polymers*, **2016**, 16, 313–322.
- [101] S. Zhang, Y. Zhang, J. Liu, Q. Xu, H. Xiao, X. Wang, H. Xu i J. Zhou, *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 226, 30–38.
- [102] C. Jia, J. Zhao, L. Lei, X. Kang, R. Lu, C. Chen, S. Li, Y. Zhao, Q. Yang i Z. Chen, *RSC Adv.*, **2019**, 9, 9533–9545.
- [103] H. Liu, Q. Wang i F. Zhang, *ACS Omega*, **2020**, 5, 8816–8824.
- [104] F. Wang, L. Zhang, Y. Wang, X. Liu, S. Rohani i J. Lu, *Applied Surface Science*, **2017**, 420, 970–981.
- [105] X. Wang, X. Liu, C. Xiao, H. Zhao, M. Zhang, N. Zheng, W. Kong, L. Zhang, H. Yuan, L. Zhang i J. Lu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, 297, 110041.
- [106] G. Vyas, S. Bhatt i P. Paul, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2021**, 611, 125861.
- [107] S. Pathak, R. Verma, S. Singhal, R. Chaturvedi, P. Kumar, P. Sharma, R. P. Pant i X. Wang, *Sci Rep*, **2021**, 11, 3799.

- [108] M. Faraji, Y. Yamini i M. Rezaee, *JICS*, **2010**, 7, 1–37.
- [109] M. Zahid, N. Nadeem, M. A. Hanif, I. A. Bhatti, H. N. Bhatti i G. Mustafa, w *Magnetic Nanostructures : Environmental and Agricultural Applications*, red. K. A. Abd-Elsalam, M. A. Mohamed i R. Prasad, Springer International Publishing, Cham, **2019**, s. 181–212.
- [110] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi i M. Mousazadeh, *International Journal of Biological Macromolecules*, **2015**, 78, 130–136.
- [111] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst i R. N. Muller, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2064–2110.
- [112] A. Ali, T. Shah, R. Ullah, P. Zhou, M. Guo, M. Ovais, Z. Tan i Y. Rui, *Frontiers in Chemistry*, **2021**, 9.
- [113] J. Xu, C. Ju, J. Sheng, F. Wang, Q. Zhang, G. Sun i M. Sun, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2013**, 34, 2408–2412.
- [114] Y. P. Yew, K. Shameli, M. Miyake, N. B. B. Ahmad Khairudin, S. E. B. Mohamad, H. Hara, M. F. B. Mad Nordin i K. X. Lee, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, **2017**, 16, 1047–1052.
- [115] C. F. Chang, Z. Hu, S. Klein, X. H. Liu, R. Sutarto, A. Tanaka, J. C. Cezar, N. B. Brookes, H.-J. Lin, H. H. Hsieh, C. T. Chen, A. D. Rata i L. H. Tjeng, *Phys. Rev. X*, **2016**, 6, 041011.
- [116] W. Huang, C. Peng, J. Tang, F. Diao, M. Nulati Yesibolati, H. Sun, C. Engelbrekt, J. Zhang, X. Xiao i K. S. Mølhav, *Journal of Energy Chemistry*, **2022**, 65, 78–88.
- [117] H.-Y. Zhu, X.-D. Song, X.-R. Yang, C.-J. Cheng, H.-R. Yu i H.-H. Zhang, *J Mater Sci*, **2019**, 54, 2960–2974.
- [118] W. Stöber, A. Fink i E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, **1968**, 26, 62–69.
- [119] Z. Lu, J. Dai, X. Song, G. Wang i W. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, 317, 450–456.
- [120] D. Dupont, J. Luyten, M. Bloemen, T. Verbiest i K. Binnemans, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 15222–15229.
- [121] Y. A. Barnakov, M. H. Yu i Z. Rosenzweig, *Langmuir*, **2005**, 21, 7524–7527.
- [122] N. Sizochenko, A. Mikolajczyk, M. Syzochenko, T. Puzyn i J. Leszczynski, *NanoImpact*, **2021**, 22, 100317.
- [123] S. Bhattacharjee, *Journal of Controlled Release*, **2016**, 235, 337–351.
- [124] K. Pate i P. Safier, w *Advances in Chemical Mechanical Planarization (CMP)*, red. S. Babu, Woodhead Publishing, **2016**, s. 299–325.

STRESZCZENIE

Rosnąca koncentracja metali ciężkich w środowisku stanowi zagrożenie ze względu na możliwość ich migracji po szczeblach łańcucha troficznego, a w konsekwencji akumulacji w organizmie człowieka. Dlatego ich recykling ze środowisk wodnych stał się bardzo ważnym obszarem wielu badań naukowych.

Alternatywą wobec konwencjonalnych technologii oczyszczania, stał się proces adsorpcji zwłaszcza z wykorzystaniem nanocząstek o właściwościach magnetycznych tj. Fe_3O_4 , z powodu łatwej i szybkiej izolacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Znanych jest wiele zmodyfikowanych struktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, jednak poszukiwania nowych i selektywnych kompozytów do usuwania jonów metali ciężkich są wciąż mocno rozwijane.

Głównym celem badań pracy doktorskiej było zbadanie zdolności wiązania, wobec wybranych jonów metali ciężkich (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}), serii funkcjonalizowanych nanocząstek opartych na magnetycznym rdzeniu $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -R: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -EDTA, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ - N_1 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ - N_2 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ - N_3 oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -cyklen.

W trakcie realizacji zadań badawczych założonych w pracy doktorskiej przeprowadzono syntezę wskazanych nanokompozytów. Następnie otrzymane struktury scharakteryzowano z wykorzystaniem takich technik jak: SEM, TEM, XPS, XRD, FT-IR oraz pomiar potencjału zeta i WCA. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły skuteczność procesu syntezy oraz wykazały obecność charakterystycznych grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych nanomateriałów. Ponadto wyniki pomiarów potencjału zeta wskazują, że wszystkie analizowane nanostruktury charakteryzują się umiarkowaną stabilnością ich koloidu w wodzie. Natomiast pomiar WCA wskazuje, że badane nanocząstki tworzą hydrofilowy film na powierzchni płytki szklanej ($\text{WCA} < 90^\circ$).

Zdolność wiązania nanocząstek wyznaczono za pomocą techniki DPASV z wykorzystaniem elektrody rtęciowej HDME metodą zateżnienia analitu w kropli. Badania elektrochemiczne jednoznacznie wykazały, że za wiązanie jonów odpowiadają zewnętrzne grupy funkcyjne obecne na powierzchni nanokompozytów, nanocząstki tracą swoją aktywność podczas ich przechowywania w roztworze elektrolitu podstawowego oraz czas niezbędny do ustalenia się równowagi w roztworze po dodaniu porcji nanocząstek wynosi około 20 min.

Wyznaczenie stopnia wiązania jonów z roztworu przez nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-R}$, pozwoliło na stwierdzenie, iż wszystkie z badanych nanostruktur mogą być wykorzystywane do wiązania wybranych jonów. Niemniej jednak nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-cyklen}$ mogą zostać uznane za adsorbent uniwersalny, ponieważ wykazywały zbliżony stopień wiązania wobec wszystkich badanych jonów. Podczas gdy nanocząstki $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N}_3$ wykazały selektywność wobec jonów Cu^{2+} . Dodatkowo udowodniono możliwość praktycznego zastosowania badanych nanomateriałów do izolacji jonów metali z roztworu wodnego.

Realizacja celu pracy oraz zadań badawczych postawionych w pracy doktorskiej poszerzyła zakres użytecznej wiedzy, niezbędnej do zaprojektowania i stworzenia skutecznego nanoadsorbentu opartego na magnetycznym tlenku żelaza Fe_3O_4 .

DISSERTATION ABSTRACT

The increasing concentration of heavy metals in the environment poses a threat due to the possibility of their migration along the levels of the food chain and, consequently, accumulation in the human body. Therefore, their recycling from aquatic environments has become a very important area a lot of scientific research.

An alternative to conventional purification technologies is the adsorption process, especially using magnetic nanoparticles Fe_3O_4 , due to easy and quick isolation using an external magnetic field. Many functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ structures are known, but the search for new and selective composites for the heavy metal ions removal is still developed.

The main goal of the doctoral thesis research was to investigate the binding capacity towards selected heavy metal ions (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}) of a functionalized nanoparticles series based on the magnetic core, symbolised $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-R}$: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-EDTA}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N}_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N}_3$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-cyclen}$.

During the doctoral thesis research tasks implementation, the synthesis of the indicated nanocomposites was carried out. Then, the obtained structures were characterized using techniques such as: SEM, TEM, XPS, XRD, FT-IR and zeta potential and WCA measurements. The results of the tests confirmed the effectiveness of the synthesis process and proved the presence of characteristic functional groups on the surface of the obtained nanomaterials. Moreover, the results of zeta potential measurements indicate that all analysed nanostructures are characterized by moderate stability of their colloid in water. Furthermore, the WCA measurement indicates that the tested nanoparticles form a hydrophilic film on the surface of the glass plate ($\text{WCA} < 90^\circ$).

The binding capacity of nanoparticles was determined using the DPASV technique and HDME by stripping method. Electrochemical research has clearly shown that the external functional groups present on the nanocomposites surface are responsible for the ions binding, the nanoparticles lose their activity during storing in the electrolyte solution, and the time necessary to establish equilibrium in the solution after adding a portion of nanoparticles is approximately 20 minutes.

Determining the heavy metal ions binding capacity in the solution by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-R}$ nanoparticles showed that all the tested nanostructures can be used to bind selected ions. Nevertheless, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-cyclen}$ nanoparticles can be considered a

universal adsorbent because they showed a similar binding degree to all tested ions. While $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ nanoparticles showed selectivity towards Cu^{2+} ions. Additionally, the possibility of practical use of the tested nanomaterials for the isolation of metal ions from an aqueous solution was proven.

The implementation of the aim of the work and the doctoral thesis research tasks expanded the scope of useful knowledge necessary to design and obtain an effective nanoadsorbent based on magnetic iron oxide Fe_3O_4 .

MATERIAŁY DODATKOWE

W materiałach dodatkowych, po każdym z załączników dołączono rysunki zawarte w publikacjach w oryginalnym rozmiarze, w celu lepszego uwidocznienia wyników pomiarowych.

1. Załącznik 1

Full Paper

Wiley Online Library

ELECTROANALYSIS

DOI: 10.1002/elan.201900616

Comparison of Cadmium Cd²⁺ and Lead Pb²⁺ Binding by Fe₃O₄@SiO₂-EDTA Nanoparticles – Binding Stability and Kinetic Studies

Amanda Kulpa,^[a] Jacek Ryl,^[b] Grzegorz Skowierzak,^[a] Adrian Koterwa,^[a] Grzegorz Schroeder,^[c] Tadeusz Ossowski,^[a] and Paweł Niedziałkowski*^[a]

Abstract: This study describes the synthesis and characterization of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) functionalized magnetic nanoparticles of 20 nm in size – Fe₃O₄@SiO₂-EDTA – which were used as a novel magnetic adsorbent for Cd(II) and Pb(II) binding in aqueous medium. These nanoparticles were obtained in two-stage synthesis: covering by tetraethyl orthosilicate and functionalization with EDTA derivatives. Nanoparticles were characterized using TEM, FT-IR, and XPS methods. Metal ions were detected under optimized experimental conditions using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) and Hanging Mercury Drop Electrode (HDME) techniques. We compared the ability of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA to bind cadmium and lead in concentration of 553.9 μg L⁻¹ and 647.5 μg L⁻¹, respectively. Obtained results show that the adsorption rate of cadmium binding was very high. The equilibrium for Fe₃O₄@SiO₂-EDTA-Cd(II) was reached within 19 min while for the Fe₃O₄@SiO₂-EDTA-Pb(II) was reached

within 25 minutes. About 2 mg of nanoparticles was enough to bind 87.5 % Cd(II) and 54.1 % Pb(II) content. In the next step the binding capacity of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles was determined. Only 1.265 mg of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA was enough to bind 96.14 % cadmium ions while 5.080 mg of nanoparticles bound 40.83 % lead ions. This phenomenon proves that the studied nanoparticles bind Cd(II) much better than Pb(II). The cadmium ions binding capacity of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles decreased during storage in 0.5 M KCl solution. Two days of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA storage in KCl solution caused the 32 % increase in the amount of nanoparticles required to bind 60 % of cadmium while eight-days storage caused further increase to 328 %. The performed experiment confirmed that the storage of nanoparticles in solution without any surfactants reduced their binding capacity. The best binding capacity was observed for the nanoparticles prepared directly before the electrochemical measurements.

Keywords: Fe₃O₄ nanoparticles · EDTA · surface modification of Fe₃O₄ · silanization · cadmium determination

1 Introduction

Nowadays, environmental contamination by heavy metals has become one of the most important problems. Heavy metals are known as naturally occurring compounds, but the anthropogenic activities enhance their distribution in the environment. Undesirable human activity leads to their bioaccumulation in the food chains [1].

The most common heavy metal pollutants are lead, mercury, nickel, chromium, and zinc, but cadmium is regarded as the most widespread in the environment [2]. Cadmium and lead ions have negative influence on bones, liver, kidneys, lungs, brain, immunological and cardiovascular systems.

In human body, cadmium is accumulated in the kidneys and liver. Additionally, cadmium can also be found in the testes [3]. High level of cadmium concentration leads to the destruction of glomeruli and renal tubules, anaemia, bone diseases such as osteoporosis, disturbances of smell, and proteinuria [4]. Moreover, presence of cadmium ions reduces insulin secretion, affects the circulatory system, and increases lipid oxida-

tion in the human body [5]. Cadmium induces cell death by apoptosis in the cerebral cortex [6].

In the body, lead is accumulated in soft tissues such as the liver, kidneys, lungs, brain, spleen, muscles, and heart by the blood transport. Lead is second in the list of toxic substances in the environment due to its wide distribution. Its accumulation in organism leads to saturnism [7] which causes the damage of liver and kidney [8] and reduces

[a] A. Kulpa, G. Skowierzak, A. Koterwa, T. Ossowski, P. Niedziałkowski

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdansk, Gdansk (Poland)

E-mail: pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

[b] J. Ryl

Department of Electrochemistry, Corrosion and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, (Poland)

[c] G. Schroeder

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, University of Poznan 8, 61-614 Poznan, Poland

Full Paper

ELECTROANALYSIS

activities of glucose metabolism key enzymes in the brain [9].

Discovery of new, cheap, and waste-free analytical methods of determination and detection of cadmium ions in environmental samples is a great challenge. Many detection techniques have been developed for the heavy metal ion detection including: Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) [10], Inductive Couple Plasma-Mass Spectroscopy (ICP-MS) [11], ion chromatography [12], neutron activation analysis [13], X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) [14], and High Resolution Differential Surface Plasmon Resonance (SPR) [15].

Furthermore, electrochemical methods are often utilized for the measurement of heavy metal ions in the environment. The main advantages of these methods are simultaneous detection of multiple heavy metal ions and low detection limit capabilities [16].

The most common method used for the determination of cadmium is Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) using various electrodes such as: modified Glassy Carbon electrode (GC) [17], Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), a mercury film-coated electrode [18], or Boron Doped Diamond (BDD) electrode [19].

Recently, magnetic nanomaterials based on Fe_3O_4 have found many important applications in the industrial areas such as lithium-ion batteries [20,21], catalytic sorption [22] microwave absorption [23], or photocatalytic degradation [24,25]. Multifunctional magnetic nanomaterials are also extensively used in the biomedicine [23]. The most promising applications for these nanomaterials are photothermal killing of breast cancer cells [28], cell targeting and sorting [29,30], and drug delivery vehicles [31,32]. Additionally, these molecules are used in magnetic resonance [33,34] and fluorescence imaging [35,36].

Magnetic Fe_3O_4 nanoparticles can be obtained using different types of synthesis methods including: coprecipitation [37], sonochemical reaction [38], hydrothermal reaction [39], microemulsion and sol-gel synthesis [40,41], or cathodic electrochemical deposition [42]. An important characteristics of the magnetite nanoparticles is the capability of the surface modification with variety of functional groups, what enhances their applicability [43–45]. Modified surface magnetic iron oxide nanoparticles exhibit large surface area ratio toward volume and possess the ability to adsorb heavy metals in an aqueous medium throughout physical and chemical interactions [46].

Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in analytical chemistry is successfully used for the determination of many metal ions. EDTA can be also used to modify Fe_3O_4 nanoparticles to obtain superparamagnetic materials applicable for the studies on the adsorption of heavy metals [47]. Fe_3O_4 @ SiO_2 -EDTA nanoparticles were previously obtained and they possess many advantages in comparison to EDTA. These superparamagnetic iron oxide nanoparticles have been applied as an efficient adsorbent for: methylene blue and brilliant green dyes removal from aqueous media [48], separation of rare

earths [49], Cu(II), Ca(II) [50–52], Cd(II), Pb(II) [53,54], Ag(I), Mn(II), and Zn(II) [55] removal from an aqueous solution, and Hg(II) removal from an aqueous solution and crude petroleum samples [56].

In presented studies, we present a novel application approach of Fe_3O_4 @ SiO_2 -EDTA for the cadmium detection in aqueous solution. We also compared the ability of Fe_3O_4 @ SiO_2 -EDTA to bind cadmium and lead in minimum concentration.

The separation heavy metals with usage of magnetic nanomaterials predominant over non-magnetic materials due to the quickness and effectiveness of separation process from the medium. This work provide information about the ability of Fe_3O_4 @ SiO_2 -EDTA to bind cadmium and lead in order to removal them from aqueous solution by application of external magnetic field.

According to our knowledge, our study reports the electroanalytical measurements including DPV method on Hanging Drop Mercury Electrode (HDME) for the first time in the literature. Regardless of the toxicity of mercury, HDME electrode is commonly accepted in the laboratory conditions due to the repeatable and reproducible measuring results. The main reason to use this electrode was its self-renewing surface which is not available in the case of solid electrodes. Moreover, there was no risk of the electrode surface modification during each measurement.

2 Experimental

2.1 Materials

The organic solvents, potassium chloride KCl (99.9%), cadmium nitrate tetrahydrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), and lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ were purchased from POCh (Poland). All chemicals applied in electrochemical measurements were used as received without further purification. Tetraethyl orthosilicate (98%) (TEOS) and N-[(3-Trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine triacetic acid trisodium salt (45%) in water were purchased from Sigma-Aldrich. Aqueous solutions were prepared using ultra-pure deionized water.

2.2 Synthesis

2.2.1 Synthesis of Fe_3O_4 @ SiO_2

Fe_3O_4 @ SiO_2 nanoparticles were obtained in three steps of synthesis. In first stage, Fe_3O_4 nanoparticles were obtained using co-precipitation method without any surfactants [57]. Then, Fe_3O_4 surface was modified by tetraethyl orthosilicate and N-[(3-trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine according to the procedure described below.

The 15 mL mixture of 0.02 M FeCl_2 and 0.04 M FeCl_3 ($[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Fe}^{3+}] = 1:2$) was stirred in a flask under nitrogen. This was followed by the addition of 0.6 mL of 28% ammonia solution. Upon sonication for 10 min, the reaction mixture was heated to 80 °C for 60 min. Under a

Full Paper

ELECTROANALYSIS

neodymium magnet, the product was separated from the solution and washed until the solution reached neutral pH. In this method, Fe₃O₄ nanoparticles with a diameter of about 20 nm were obtained.

In the next process, the nanoparticles were silanized. Fe₃O₄@SiO₂ was prepared according to the Stöber method [58]. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was dissolved in ethanol (0.1 mL TEOS per 1 mL of ethanol). TEOS solution was slowly added to a stable suspension of Fe₃O₄ (15 mL per 1 g of Fe₃O₄), adjusted by ammonia solution to pH 11, and then the mixture was stirred overnight. The product Fe₃O₄@SiO₂ was magnetically collected, washed several times with water, and finally dried at 60 °C.

2.2.2 Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA Nanoparticles

1 g of Fe₃O₄@SiO₂ was added to 50 mL of water and the suspension was sonicated for 30 min. 0.4 g of N-[(3-Trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine triacetic acid trisodium salt (45 %) in water was added to the suspension and 0.5 mL of ammonia was slowly added. The suspension was then stirred for 24 h. The product Fe₃O₄@SiO₂-EDTA was magnetically collected, washed several times with water, 0.05 M HCl, water, ethanol, and finally dried at 40 °C. Modified Fe₃O₄@SiO₂-EDTA magnetite nanoparticles were obtained. The loading of carboxyl groups present in Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles were determined using acid-base titration method from 0.098 mmol/g to 0.110 mmol/g [59].

2.3 Fe₃O₄@SiO₂-EDTA Characterisation

Transmission electron microscopy (TEM) images of the Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles were obtained by Tecnai G2 Spirit BioTWIN FEI operating at 120 kV. All samples for TEM analysis were prepared by 30 min sonication of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles in the absolute ethanol solution.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectra were obtained using Bruker FRA 106 spectrometer with the KBr pellet method.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was conducted using Escalab 250Xi multispectroscop (ThermoFisher Scientific, UK) utilizing monochromatic source with AlK α line at 1486.6 eV. The X-ray spot size was 250 μ m. High-resolution measurements were carried out at 20 eV pass energy and 0.1 eV energy step size. Charge compensation was provided by means of a flood gun. Peak deconvolution was conducted using Avantage software provided by the spectroscop manufacturer.

2.4 Electrochemical Measurements

All electrochemical measurements were carried out using mercury electrode Metrohm 663 VA Stand connected with Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT-128 N controlled with NOVA 2.1.4 software. The three elec-

trode cell system consisted of Static Drop Mercury Electrode (SDME) as a working electrode, Hg/Hg₂Cl₂/saturated KCl used as a reference electrode, and glassy carbon used as a counter electrode.

Differential pulse voltammetry (DPV) was utilized for the detection of Cd(II) and Pb(II) ions under optimized experimental conditions: deposition potential -0.9 V, deposition time 90 s, modulation amplitude 0.05 V, modulation time 0.07 s, interval time 1.85 s, and step potential 0.005 V.

The detection of Cd(II) ions was carried in a potential range of -0.8 V to -0.4 V, while for Pb(II) ions in a range of -0.65 V to -0.25 V. Metals ions solutions were prepared using cadmium and lead nitrate, pH 6.5 with potassium chloride as the supporting electrolyte. Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles before each measurement were prepared based on dispersion in electrolyte by sonication in ultrasonic bath for 30 min.

3 Results and Discussion

3.1 Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA

The magnetite derivatives called “core-shell” structures – Fe₃O₄@SiO₂-EDTA – were obtained by three-step reaction [50]. In the first step, the 20 nm magnetite nanoparticles Fe₃O₄ were obtained. In the second stage, the nanoparticles were covered with silica shell SiO₂ by reaction with tetraethyl orthosilicate (TEOS) [60]. Subsequently, their surface was modified in the reaction with N-[(3-Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine tri-acetic and Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles were obtained (Figure 1).

3.2 TEM Analysis

The Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles were characterized using Transmission Electron Microscopy. TEM images of modified magnetite nanoparticles (Figure 2) showed that the nanostructures obtained by co-precipitation method

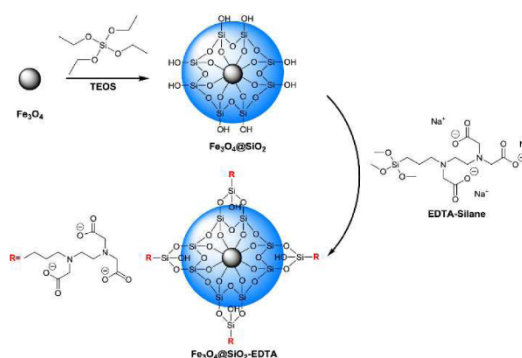


Fig. 1. Scheme of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA synthesis.

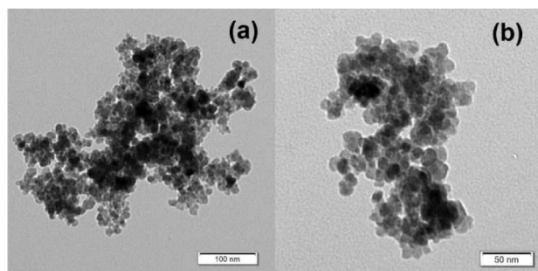


Fig. 2. TEM images of a), b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles.

are highly homogeneous in shape and size [50]. Figure 2 a and b shows the presence of small and spherical $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles. The structures indicate core-shell structures. The average size of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles was found to be approximately 20 nm, what is comparable to core-shell nanostructures [61]. Examined nanoparticles were found to be in the agglomerated state. This is a very common observation for magnetic nanoparticles due to their natural tendency to form agglomerates based on their magnetic nature [47].

3.3 FT-IR Analysis

The FT-IR analysis was performed for uncoated Fe_3O_4 and coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, and functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles to compare their spectroscopic differences.

All spectra were obtained in KBr pellet. The spectra obtained for Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ are comparable with the IR spectra described previously [62–65]. $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ EDTA nanoparticles were brown, the spectrum is of high quality, is not ragged, and the characteristic signals are present in the spectrum (Figure 3, brown line).

Figure 3. presents the comparison of unmodified Fe_3O_4 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles. For all analysed nanoparticles, two characteristic absorption bands appear in the wavenumber range of 420 cm^{-1} to 780 cm^{-1} for metal-oxygen bond. Stretching vibration of tetrahedral site ($\text{Fe}_{\text{tetra}}-\text{O}$) and octahedral site ($\text{Fe}_{\text{octa}}-\text{O}$) bonds are observed at 448 cm^{-1} and 592 cm^{-1} , respectively [57,62,66]. We also observed the reduction in the intensity of Fe–O band for nanoparticles coated with silica and EDTA groups. The decrease in the band intensity confirms that the nanoparticles surface was successfully modified. [50]. The presence of band at 1090 cm^{-1} confirms that the silica shell was successfully coated on Fe_3O_4 surface forming $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$. This band relates to Si–O–C and symmetric Si–O–Si stretching vibrations [46]. The signals observed for 1399 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} correspond to the symmetrical and asymmetrical axial deformation group –COOH, which due to vibrational motions of C–O and C=O groups [44]. The two characteristics weak bands observed in the region of

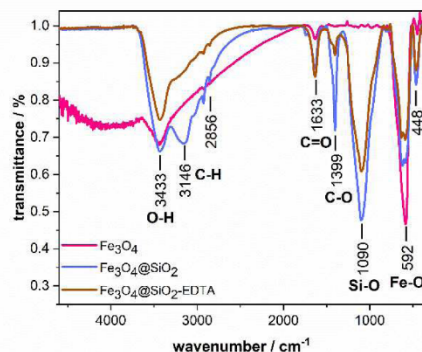


Fig. 3. The FT-IR spectra of Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and studied $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA nanoparticles.

2840 cm^{-1} 2950 and strong band at 3150 cm^{-1} are found in the IR spectra for $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -EDTA (Figure 3, blue and brown lines) and correspond to the C–H bond [55]. The broad strong band at 3433 cm^{-1} corresponds to the overlapping of –OH stretching bond. This band proves the formation of hydroxyl groups on the surface of magnetite [46]. The presence of all these bonds indicate the formation of silica shell on Fe_3O_4 nanoparticles. We can conclude that the synthesis procedure was conducted successfully. Additionally, FT-IR and XPS measurements independently confirmed the presence of the EDTA groups on the nanoparticles surface.

3.4 XPS Analysis

Survey XPS studies were conducted (see Figure 4a) followed by a detailed high-resolution spectral analysis in *C1s*, *O1s*, *N1s*, *Fe2p*, and *Si2p* binding energy (BE) range. The analysis to the large extent confirmed previously performed FT-IR studies. The detailed qualitative and quantitative analysis, based on high-resolution XPS spectra deconvolution, is shown in Table 1.

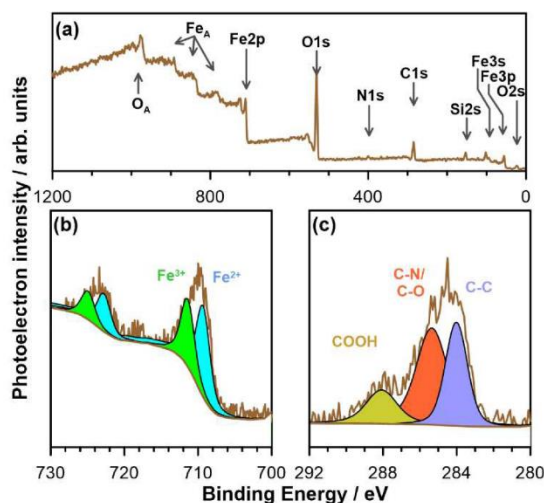
Peak deconvolution carried out in *Fe2p* binding energy range revealed presence of two oxidation states of iron, namely: Fe^{2+} (*Fe2p*_{3/2} peak at 709.5 eV) and Fe^{3+} (*Fe2p*_{3/2} at 711.8 eV), see Figure 4b [67,68]. The $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ ratio suggests the dominant presence of the lower oxidation state of iron, reaching approx. 81%.

Furthermore, successful encapsulation of the nanoparticles with SiO_2 was confirmed by presence of the peak component in the energy range characteristic to silica at 103.5 eV [69].

The EDTA functionalization of the nanoparticles may be evaluated based on *C1s*, *O1s*, and *N1s* spectra. The nitrogen contribution is clearly visible both in survey as well as *N1s* spectra. A single form of nitrogen was

Table 1. Chemical analysis (in at.%) of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA sample based on the high-resolution XPS spectra deconvolution.

Chemical state	C1s C–C	CO/CN	COOH	O1s Fe–O	SiO ₂ /CO	C=O	Fe2p _{3/2} Fe ²⁺	Fe ³⁺	N1s C–N	Si2p _{3/2} SiO ₂
BE/eV	284.4	285.3	288.2	528.8	530.7	532.3	709.5	711.8	400.3	103.5
Fe ₃ O ₄	9.9	14.1	4.9	15.6	25.1	7.3	6.3	1.5	2.7	12.6

Fig. 4. XPS analysis of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA sample: a) survey spectra; and high-resolution spectra in b) Fe2p and c) C1s binding energy range, subjected to peak deconvolution analysis.

observed peaking at 400.3 eV – a value characteristic for C–N bonds in EDTA [70].

The C1s spectrum was composed of three components, as presented in Figure 4c. The primary component located at 285.3 eV should be ascribed to either C–O or C–N bonds [70–72]. While the possible C–O interaction is testified by O1s peak at 530.7 eV, the BE mentioned above is also characteristic for SiO₂ species which are the primary source of signal taking into consideration the stoichiometry. Hence, it should be noted that the peak located at 285.3 eV for the nanoparticles is dominated by C–N interaction (8.1 at.% is estimated based on the nitrogen content: 2.7 at.%). Next, component located at 288.2 eV should be interpreted as carbon in carboxylic species [72–74].

One should also note that the C1s C–N:COOH rate of 0.6:1 corroborates the estimated 0.5:1 stoichiometry based on schematic functionalization process presented on Figure 1. The third C1s component ascribed as C–C originates from the C–C chain in Figure 1 but also adventitious carbon contaminating the nanoparticles in atmospheric air conditions [75].

The three components revealed in O1s spectra originate from various forms of oxygen: peaks at binding energies below 530 eV are typical for metal-oxygen

interaction, here Fe–O. The peak at 530.7 eV primarily originates from SiO₂ but may also come from an organic carbon. Last but not least, the highest positive shift corresponds to C=O bonds, such as in carboxylic.

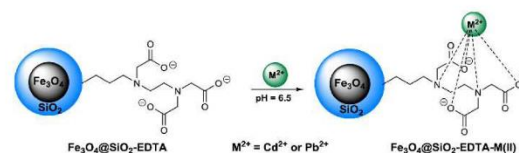
3.5 Electrochemical Behaviour of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA Nanoparticles

The electrochemical properties of Fe₃O₄ nanoparticles were described previously. The modified Fe₃O₄ nanoparticles were used as modifiers of poly(vinyl)pyrrolidone (PVP) to obtain electrode material [76], platinum electrode for Hg(II) ions detection [56,77], carbon paste electrode detection of chlorite ions [78,79], Glassy Carbon (GC) electrode for Sudan I determination in food samples [80] or metal ions such as Cd(II), Pb(II), Cu(II) [81], and Boron Doped Diamond (BDD) electrode for the detection of a cancer biomarker [82].

The detailed binding mechanism of Fe₃O₄ modified by EDTA was described by Kataria et al. [54], while the binding mechanism of investigated ions was examined by Liu et al. and Xu et al. [50,51]. Based on this literature, all electrochemical experiments were performed in pH 6.5 due to the formation of Cd(OH)₂ and Pb(OH)₂ hydroxides in pH higher than 7 from Cd(II) and Pb(II) ions, respectively. Furthermore, the adsorption of metal ions depends on the charge located on the nanoparticle surface [54] and the presence of EDTA groups (Figure 5). The interaction between Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles and metal ions involved both adsorption onto nanoparticles surface and complexation by EDTA ligand [50,53].

3.5.1 Stripping Voltammetry – Kinetics Examination

According to our knowledge, we present here the first study of Fe₃O₄@SiO₂-EDTA using Differential Pulse Voltammetry (DPV) in combination with Hanging Drop

Fig. 5. Scheme of proposed mechanism of Cd(II) and Pb(II) ions binding by Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles.

Full Paper

ELECTROANALYSIS

Mercury Electrode (HDME) for binding of Cd(II) and Pb(II).

The main advantage usage of HDME is obtaining in each measurement the same repeatable results. Hanging Drop Mercury Electrode guarantee the possibility of receiving self-renewing surface of working electrode and in the same time prevents the electrode contamination by Fe_3O_4 derivatives and other ions present in solution.

Electrochemical measurements confirmed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles possess the ability to bind trace amounts of Cd(II)- and Pb(II) in an aqueous solution.

The utilisation of magnet and examined nanoparticles enable the 96.13 % removal of Cd(II) from the solution in and 54.1 % removal of Pb(II), what is confirmed with the results presented below.

Detection of Cd(II) and Pb(II) ions was carried out under optimized experimental conditions using DPASV and HDME due to reproducibility of the surface and speed of the measurement [83]. All measurements were performed in a scientific laboratory minimising the risk of the mercury environmental contamination. DPASV involves two steps including pre-concentration and metal ions stripping. The Cd(II) and Pb(II) ions are electro-deposited onto the working electrode firstly applying a negative potential (-0.9 V) and subsequently the faradic current obtained by oxidation is recorded when the potential sweeps toward the anodic direction (from -0.8 V to -0.4 V for Cd(II) and from -0.65 V to -0.2 V for Pb(II)).

To examine the binding abilities of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA-Cd(II) and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA-Pb(II) in time, a series of measurements were performed in the solution of 0.5 M KCl containing $553.9 \mu\text{g L}^{-1}$ of Cd(II) ions and $647.5 \mu\text{g L}^{-1}$ of Pb(II) ions, respectively. One well-defined peak at -0.62 V in anodic stripping voltammograms confirms the presence of Cd(II) ions in the solution without the nanoparticles (Figure 6 a). The peak in the potential of -0.4 V indicates the presence of lead ions in the solution (Figure 6 b). The longest of the binding stability experiment for the nanoparticles lasted 57 minutes. The cadmium and lead ions were bound by 1.87 mg and 1.86 mg of nanoparticles, respectively. The comparison of binding abilities for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles with cadmium and lead ions are presented in Figure 6 a and b, respectively. After nanoparticles addition, the cadmium peak current intensity significantly decreased after first 7 minutes. Subsequently, its intensity slightly decreased in time (Figure 6 a). The changes recorded for lead binding measurements were not so prominent. Additionally, the intensity of peak current also decreased but then slightly increased and finally reached the equilibrium. (Figure 6 b). This phenomenon confirms that the addition of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles led to the increased binding of cadmium and lead ions.

The degree of ions binding calculated for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA confirms that the binding ability slightly increased

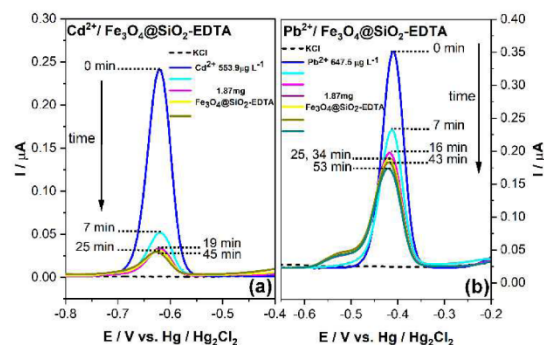


Fig. 6. Anodic stripping voltammograms for the peak intensity changes over time a) for Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) bound by 1.87 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA and b) for Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g L}^{-1}$) bound by 1.86 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA.

and depends on time (Figure 7). The adsorption rate was high and the equilibrium was reached within 19 minutes and 25 minutes for cadmium ion and lead ion binding, respectively. The comparable amount of nanoparticles was used in these experiments. 1.87 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA was able to bind 87.5 % of Cd(II), while 1.86 mg of the nanoparticles bound 54.1 % of Pb(II). We found out that the larger amount of nanoparticles was needed to bind the lead ions. Therefore, the nanoparticles were subjected to further experiments to determine their capacity and stability in an aqueous solution.

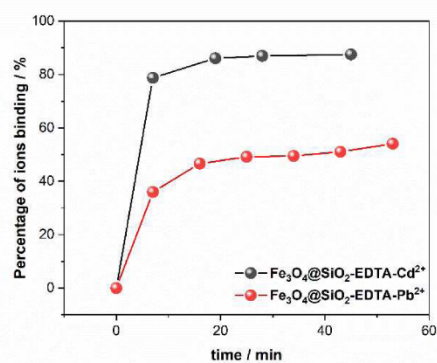


Fig. 7. Comparison of binding percentage of a) Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) by 1.87 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA and b) Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g L}^{-1}$) by 1.86 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles.

3.5.2 Determination of Cd(II) and Pb(II) Binding Capacity

To determine the metal ions binding capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles, we performed the anodic stripping voltammetry in 0.5 M KCl solution containing $553.9 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) and $647.5 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb(II) ions. The first measurement without nanoparticles gave one peak at -0.62 V in anodic stripping voltammograms for Cd(II) (Figure 8 a) and at -0.41 V for Pb(II) (Figure 8 b).

The cadmium peak intensity decreased during titration by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ in eight steps in amount from 0.253 mg to 2.024 mg. The obtained results show the initial linear current peak decrease for each portion of nanoparticles. After addition of 1.265 mg of nanoparticles, the equilibrium was established and another portion of nano-

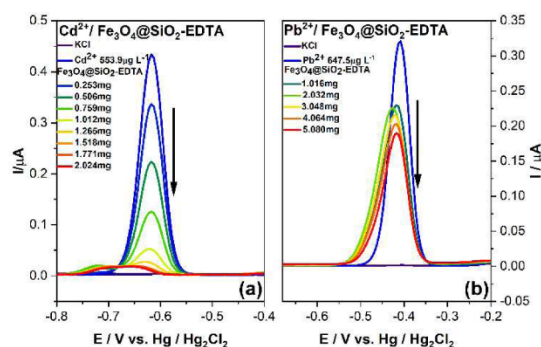


Fig. 8. Anodic stripping voltammogram for binding of a) Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) and b) Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g L}^{-1}$) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles.

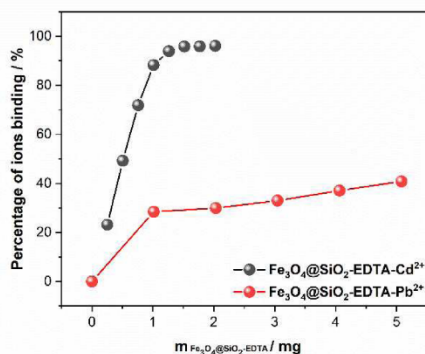


Fig. 9. Percentage of Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) and Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g L}^{-1}$) binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles.

particles caused no changes in current peak intensity (Figure 8 a).

A similar effect was achieved during addition of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles to the Pb(II) solution. Nanoparticles were added in five steps in amount range of 1.016 mg to 5.080 mg. The Pb(II) peak intensity gently decreased after addition of each portion and after fifth step the equilibrium was not established. Due to the small changes of peak intensity and the addition of large amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles, the measurements was stopped after the fifth step.

The gradual decrease in the peak intensity indicates the binding of the cadmium and lead ions by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles. The established equilibrium proves a limited capacity of the given nanoparticles.

Figure 9 shows the binding percentage for Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) and Pb(II) ions ($969.0 \mu\text{g L}^{-1}$) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles. Cd(II) binding increases the linearity observed during addition of the subsequent $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ portions. Addition of 1.265 mg of nanoparticles caused the capturing of 96.13 % Cd(II) ions and establishing of the equilibrium. Further addition of the increased amounts of nanoparticles does not cause any changes in the bounding level.

In the case of lead ions, the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles binding intensity was much lower. Addition of 5.08 mg of nanoparticles results in binding of 40.83 % of lead ions. After this step, the degree of ions binding remains at the same level. This phenomenon proves that the studied nanoparticles bind Cd(II) much better than Pb(II).

3.5.3 Determination of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ Activity

To test the activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles, their binding capacity was determined in various time intervals: immediately after preparation, after two, and eight days. To obtain this goal, the nanoparticles were stored in a dark, cool place in the electrolyte solution (KCl 0.5 M). The experiment consisted of the anodic stripping voltammetry by addition of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles portions to the cadmium solution ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) measured previously. The obtained results of Cd(II) binding activity of directly prepared solution of nanoparticles is presented at Figure 8 A. The anodic stripping voltammograms of titrated solution containing Cd(II) ions by both nanoparticles stored 2 and 8 days is shown at (Figure 10). The addition of the next portions of titrant causes a decrease in the peak intensity. A decrease of peak intensity in this case was not so profound in comparison with the freshly prepared solution.

Figure 11. shows the percentage of cadmium binding for the freshly prepared solution of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$, after 2 and 8 days of storage in the electrolyte. 2.024 mg of freshly prepared nanoparticles bound 96.13 % of Cd(II) ions from aqueous solution while after 2 days of storage 2.53 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles is necessary to bind 95.53 % of Cd(II) ions. These results confirm that

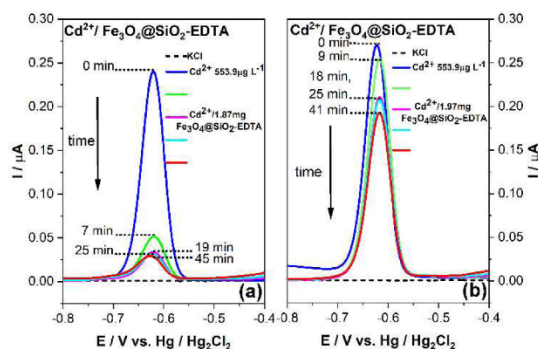


Fig. 10. Anodic stripping voltammograms for binding of Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) by a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ after 2 days, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ after 8 days of storage in the electrolyte (KCl 0.5 M) solution.

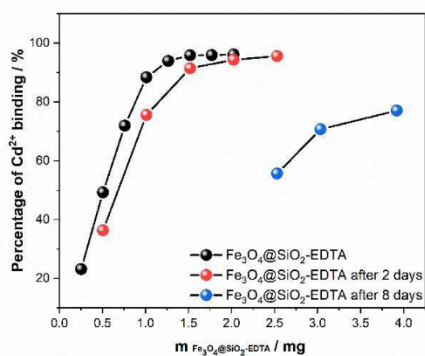


Fig. 11. Binding percentage plot of Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ for the freshly prepared solution and after 2 and 8 days of its storage in the electrolyte solution.

after 2 days there is a need to use 25% more nanoparticles to bound a similar amount of Cd(II) ions, while after 8 days the binding ability of nanoparticles is much lower. To bind 60% of Cd(II) ions present in the solution, one should use 0.623 mg of the freshly prepared $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$.

After 2 days of storage the amount of nanoparticles increased to 31.6%, with further increase to 328% after 8 days of storage.

This experiment shows that the magnetite nanoparticles covered with EDTA groups lose their ion binding ability. This phenomenon can be associated with the strong agglomeration of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ nanoparticles in the solution.

4 Conclusions

This study describes the preparation of Fe_3O_4 by coprecipitation method without any surfactants, by two-step modification by tetraethyl orthosilicate (TEOS), by N-[(3-Trimethoxysilyl)propyl] ethylenediamine and functionalization. Nanoparticles surface modification was confirmed by FT-IR spectra and XPS method. Additionally, the TEM characterization was performed for the obtained nanoparticles – we observed $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ nanoparticles of about 20 nm size.

Obtained nanoparticles were utilized as a Cd(II) and Pb(II) binding agent in aqueous solution. Binding ability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-M(II)}$ was conducted using DPASV method in combination with HDME in 0.5 M KCl solution. In the first stage, we compared the cadmium and lead ions binding properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$. Nanoparticles showed the ability to bind both the Cd(II) and Pb(II) ions but not at the same level. For $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-Cd(II)}$ the adsorption rate was higher and the equilibrium was reached after 19 minutes, while in case of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-Pb(II)}$ the equilibrium was not established even after 43 minutes. Binding of both cadmium and lead ions slightly depends on time. To compare these binding capacities, similar amounts of the nanoparticles were added to the Cd(II) ($553.9 \mu\text{g L}^{-1}$) and Pb(II) ($647.5 \mu\text{g L}^{-1}$) solutions. Electrochemical measurements results show that 87.5% of Cd(II) ions and 54.12% of Pb(II) ions was bound by 1.87 mg and 1.86 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ nanoparticles, respectively. We determined the binding capacity for $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-Cd(II)}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA-Pb(II)}$. The experimental results indicate that only 1.265 mg and 5.080 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ is needed to bind 96.14% of cadmium and 40.83% of lead ions, respectively. This phenomenon proves that the studied nanoparticles bind Cd(II) much better than Pb(II).

The results of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ nanoparticles stability tests show that the storage in 0.5 M KCl solution in dark, cool place decreases their ion binding properties. The amount of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-EDTA}$ to bind 60% of Cd(II) ions after 2 and 8 days of storage increases three times in comparison with the freshly prepared nanoparticles. We observed the best capacity for the nanoparticles prepared directly before the measurement. Furthermore, the storage of nanoparticles in potassium chloride solution significantly reduces their cadmium ions binding ability.

Acknowledgements

This study was financed by the University of Gdansk within the project supporting young scientists and PhD students (grant No. BMN 539-8210-B281-18). Authors would like to thank Alexander Company Gdynia for technical support.

References

- [1] A. Butt, Qurat-ul-Ain, K. Rehman, M. X. Khan, T. Hesselberg, *Environ. Monit. Assess.* **2018**, 190.
- [2] Z. L. He, X. E. Yang, P. J. Stoffella, *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2005**, 19, 125–140.
- [3] W. R. García-Niño, J. Pedraza-Chaverri, *Food Chem. Toxicol.* **2014**, 69, 182–201.
- [4] K. A. James, J. R. Meliker, *Int. J. Public Health* **2013**, 58, 737–745.
- [5] M. El Muayed, M. R. Raja, X. Zhang, K. W. MacRenaris, S. Bhatt, X. Chen, M. Urbanek, T. V. O'Halloran, W. L. Lowe, Jr., *Islets* **2012**, 4, 405–416.
- [6] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D. A. Groneberg, *J. Occup. Med. Toxicol. Lond. Engl.* **2006**, 1, 22.
- [7] V. Balakumar, P. Prakash, K. Muthupandi, A. Rajan, *Sens. Actuators B* **2017**, 241, 814–820.
- [8] G. Hou, M. M. Surhio, H. Ye, X. Gao, Z. Ye, J. Li, M. Ye, *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 124, 716–723.
- [9] S. Yun, Y. Wu, R. Niu, C. Feng, J. Wang, *Toxicol. Lett.* **2019**, 310, 23–30.
- [10] S. Radi, S. Tighadouini, M. Bacquet, S. Degoutin, F. Cazier, M. Zaghrioui, Y. Mabkhot, *Molecules* **2013**, 19, 247–262.
- [11] R. Sánchez, J. Snell, A. Held, H. Emons, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2015**, 407, 6569–6574.
- [12] J. S. Rohrer, *Advances in Water Purification Techniques*, Elsevier, **2019**, ss. 115–134.
- [13] T. Vasilopoulou, I. E. Stamatelatos, P. Batistoni, A. Colanageli, D. Flammini, N. Fonnese, S. Loreti, B. Obryk, M. Pillon, R. Villari, *Fusion Eng. Des.* **2019**, 139, 109–114.
- [14] L. A. Hutton, G. D. O'Neil, T. L. Read, Z. J. Ayres, M. E. Newton, J. V. Macpherson, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 4566–4572.
- [15] S. Wang, E. S. Forzani, N. Tao, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4427–4432.
- [16] C. Ariño, N. Serrano, J. M. Díaz-Cruz, M. Esteban, *Anal. Chim. Acta* **2017**, 990, 11–53.
- [17] M. Baghayeri, H. Alinezhad, M. Fayazi, M. Tarahomi, R. Ghanei-Motlagh, B. Maleki, *Electrochim. Acta* **2019**, 312, 80–88.
- [18] E. Fischer, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 8.
- [19] K. E. Toghiani, L. Xiao, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Electroanalysis* **2009**, 21, 1113–1118.
- [20] S. Zhou, Y. Zhou, W. Jiang, H. Guo, Z. Wang, X. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 439, 927–933.
- [21] L. Guo, H. Sun, C. Qin, W. Li, F. Wang, W. Song, J. Du, F. Zhong, Y. Ding, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 459, 263–270.
- [22] J. R. Rajabathar, J. J. Vijaya, A. Prabhakaran, Z. A. Issa, A. M. Atta, A. O. Ezzat, A. M. Al-Mayouf, H. A. Al-Lohedan, *J. Alloys Compd.* **2017**, 698, 1077–1085.
- [23] M. Qiao, X. Lei, Y. Ma, L. Tian, W. Wang, K. Su, Q. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2017**, 693, 432–439.
- [24] Q. Sun, Y. Hong, Q. Liu, L. Dong, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 430, 399–406.
- [25] Q. Zhang, L. Yu, C. Xu, J. Zhao, H. Pan, M. Chen, Q. Xu, G. Diao, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 483, 241–251.
- [26] A. Pariti, P. Desai, S. K. Y. Maddirala, N. Ercal, K. V. Katti, X. Liang, M. Nath, *Mater. Res. Express* **2014**, 1, 35023.
- [27] R. Hao, R. Xing, Z. Xu, Y. Hou, S. Gao, S. Sun, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2729–2742.
- [28] G. A. Sotiriou, F. Starsich, A. Dasargyri, M. C. Wurnig, F. Krumeich, A. Boss, J.-C. Leroux, S. E. Pratsinis, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2818–2827.
- [29] Z.-H. Sun, L.-H. Zhou, G.-J. Deng, M.-B. Zhegn, W.-Q. Yan, W.-J. Li, L.-T. Cai, P. Gong, *Chin. J. Anal. Chem.* **2017**, 45, 1427–1433.
- [30] R. Di Corato, N. C. Bigall, A. Ragusa, D. Dorfs, A. Genovese, R. Marotta, L. Manna, T. Pellegrino, *ACS Nano* **2011**, 5, 1109–1121.
- [31] C. Wang, L. Huang, S. Song, B. Saif, Y. Zhou, C. Dong, S. Shuang, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 357, 2077–2086.
- [32] G. Bao, S. Mitragotri, S. Tong, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2013**, 15, 253–282.
- [33] J.-H. Liu, L. Wang, T.-Q. Zhang, J.-Q. Wang, X. Gong, F.-Z. Cui, J.-J. Zheng, B. Li, Z. Shi, *Chin. J. Anal. Chem.* **2019**, 47, 678–685.
- [34] J. Qin, H. Peng, J. Ping, Z. Geng, *Mater. Res. Bull.* **2019**, 114, 90–94.
- [35] N. Mir, P. Karimi, C. E. Castano, N. Norouzi, J. V. Rojas, R. Mohammadi, *Appl. Surf. Sci.* **2019**.
- [36] C.-L. Huang, W.-J. Hsieh, C.-W. Lin, H.-W. Yang, C.-K. Wang, *Ceram. Int.* **2018**, 44, 12442–12450.
- [37] H. Meng, Z. Zhang, F. Zhao, T. Qiu, J. Yang, *Appl. Surf. Sci.* **2013**, 280, 679–685.
- [38] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Ghasemi-Kooch, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 3970–3974.
- [39] V. Madhubala, T. Kalaivani, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 449, 584–590.
- [40] O. M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajieddine, A. Alyamani, M. Bououdina, *Superlattices Microstruct.* **2012**, 52, 793–799.
- [41] D. Zhang, Z. Tong, S. Li, X. Zhang, A. Ying, *Mater. Lett.* **2008**, 62, 4053–4055.
- [42] M. Aghazadeh, I. Karimzadeh, M. R. Ganjali, *J. Magn. Magn. Mater.* **2017**, 439, 312–319.
- [43] F. Ke, J. Jiang, Y. Li, J. Liang, X. Wan, S. Ko, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 413, 266–274.
- [44] W. Cai, M. Guo, X. Weng, W. Zhang, Z. Chen, *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, 98, 65–73.
- [45] X. Liu, J. Tian, Y. Li, N. Sun, S. Mi, Y. Xie, Z. Chen, *J. Hazard. Mater.* **2019**, 373, 397–407.
- [46] D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang, I. Nurulla, *e-Polym.* **2016**, 0.
- [47] A. G. Magdalena, I. M. B. Silva, R. F. C. Marques, A. R. F. Pipi, P. N. Lisboa-Filho, M. Jafelici, *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, 113, 5–10.
- [48] N. Kataria, V. K. Garg, *Environ. Res.* **2019**, 172, 43–54.
- [49] D. Dupont, J. Luyten, M. Bloemen, T. Verbiest, K. Binne-mans, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15222–15229.
- [50] Y. Liu, R. Fu, Y. Sun, X. Zhou, S. A. Baig, X. Xu, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 369, 267–276.
- [51] M. Xu, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Shen, M. Zhao, G. Pan, *Chem. Eng. J.* **2011**, 168, 737–745.
- [52] Y. Liu, M. Chen, H. Yongmei, *Chem. Eng. J.* **2013**, 218, 46–54.
- [53] Y. Huang, A. A. Keller, *Water Res.* **2015**, 80, 159–168.
- [54] N. Kataria, V. K. Garg, *Chemosphere* **2018**, 208, 818–828.
- [55] E. Ghasemi, A. Heydari, M. Sillanpää, *Microchem. J.* **2017**, 131, 51–56.
- [56] U. Condomitti, A. Zuin, A. T. Silveira, K. Araki, H. E. Toma, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 661, 72–76.
- [57] C. A. Dincer, N. Yildiz, N. Aydoğan, A. Çalimh, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 318, 297–304.
- [58] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62–69.
- [59] F. Nemat, M. M. Heravi, R. Saeeadi Rad, *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 1825–1831.

Full Paper

ELECTROANALYSIS

- [60] D. Lewandowski, M. Ceglowski, M. Smoluch, E. Reszke, J. Silberring, G. Schroeder, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *240*, 80–90.
- [61] Z. Chen, Z. Geng, Z. Zhang, L. Ren, T. Tao, R. Yang, Z. Guo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3172–3177.
- [62] T. Q. Bui, H. T. M. Ngo, H. T. Tran, *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3*, 323–330.
- [63] M. Chellappa, U. Vijayalakshmi, *Mater. Today Proc.* **2019**, *9*, 371–379.
- [64] L. Wang, C. Shen, Y. Cao, *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *133*, 28–34.
- [65] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, H. A. Khonakdar, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1161*, 453–463.
- [66] B. Unal, M. S. Toprak, Z. Durmus, H. Sözeri, A. Baykal, *J. Nanopart. Res.* **2010**, *12*, 3039–3048.
- [67] A. Mohammed, M. Saracoglu, N. El-Bagoury, T. Sharshar, M. Ibrahim, J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2016**, *11*, 1–23.
- [68] D. Wilson, M. A. Langell, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *303*, 6–13.
- [69] N. Koshizaki, H. Umehara, T. Oyama, *Thin Solid Films* **1998**, *325*, 130–136.
- [70] S. Ravi, S. Zhang, Y.-R. Lee, K.-K. Kang, J.-M. Kim, J.-W. Ahn, W.-S. Ahn, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *67*, 210–218.
- [71] M. C. Ortega-Liebana, N. X. Chung, R. Limpens, L. Gomez, J. L. Hueso, J. Santamaria, T. Gregorkiewicz, *Carbon*, **2017**, *117*, 437–446.
- [72] J. Wysocka, M. Ciešlik, S. Krakowiak, J. Ryl, *Electrochim. Acta*, **2018**.
- [73] E. Johansson, L. Nyborg, *Surf. Interface Anal.* **2003**, *35*, 375–381.
- [74] J. Ryl, R. Bogdanowicz, P. Slepki, M. Sobaszek, K. Darowicki, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, H359–H364.
- [75] S. Evans, *Surf. Interface Anal.* **1997**, *25*, 924–930.
- [76] P. Tipsawat, U. Wongpratrat, S. Phumying, N. Chanlek, K. Chokprasombat, S. Maensiri, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *446*, 287–292.
- [77] L. Yang, X. Ren, F. Tang, L. Zhang, *Biosens. Bioelectron.* **2009**, *25*, 889–895.
- [78] E. Al-Zahrani, M. T. Soomro, R. M. Bashami, A. U. Rehman, E. Danish, I. M. I. Ismail, M. Aslam, A. Hameed, *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 4330–4341.
- [79] H. Beitollahi, S. Tajik, S. Jahani, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 1093–1099.
- [80] H. Yin, Y. Zhou, X. Meng, T. Tang, S. Ai, L. Zhu, *Food Chem.* **2011**, *127*, 1348–1353.
- [81] F. Bai, X. Zhang, X. Hou, H. Liu, J. Chen, T. Yang, *Electroanalysis* **2019**, *31*, 1448–1457.
- [82] M. Braiek, Y. Yang, C. Farre, C. Chaix, F. Bessueille, A. Baraket, A. Errachid, A. Zhang, N. Jaffrezic-Renault, *Electroanalysis* **2016**, *28*, 1810–1816.
- [83] A. Profumo, D. Merli, M. Pesavento, *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 245–250.

Received: October 14, 2019

Accepted: November 11, 2019

Published online on November 28, 2019

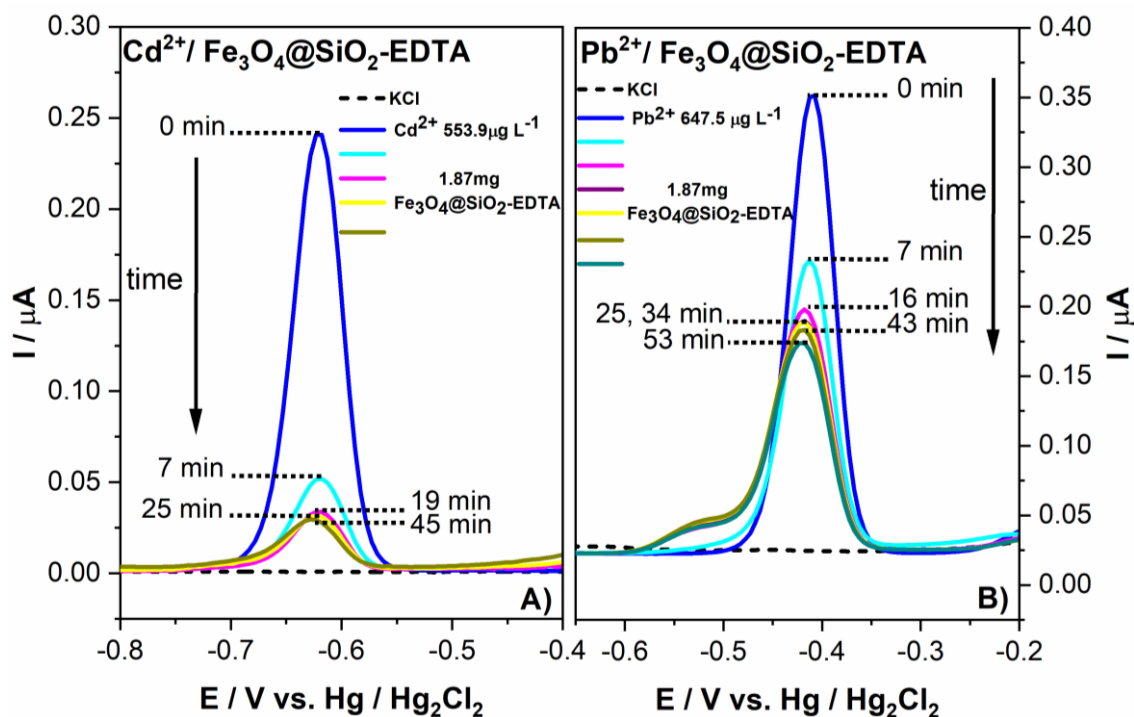


Fig. 6. Anodic stripping voltammograms for the peak intensity changes over time a) for Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) bound by 1.87 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ and b) for Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) bound by 1.86 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$.

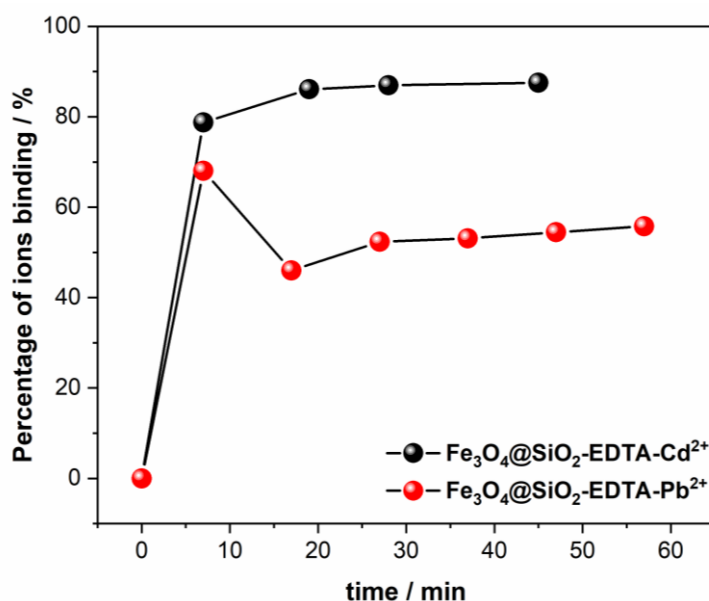


Fig. 7. Comparison of binding percentage of a) Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) by 1.87 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ and b) Pb(II) ions ($647.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) by 1.86 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ nanoparticles.

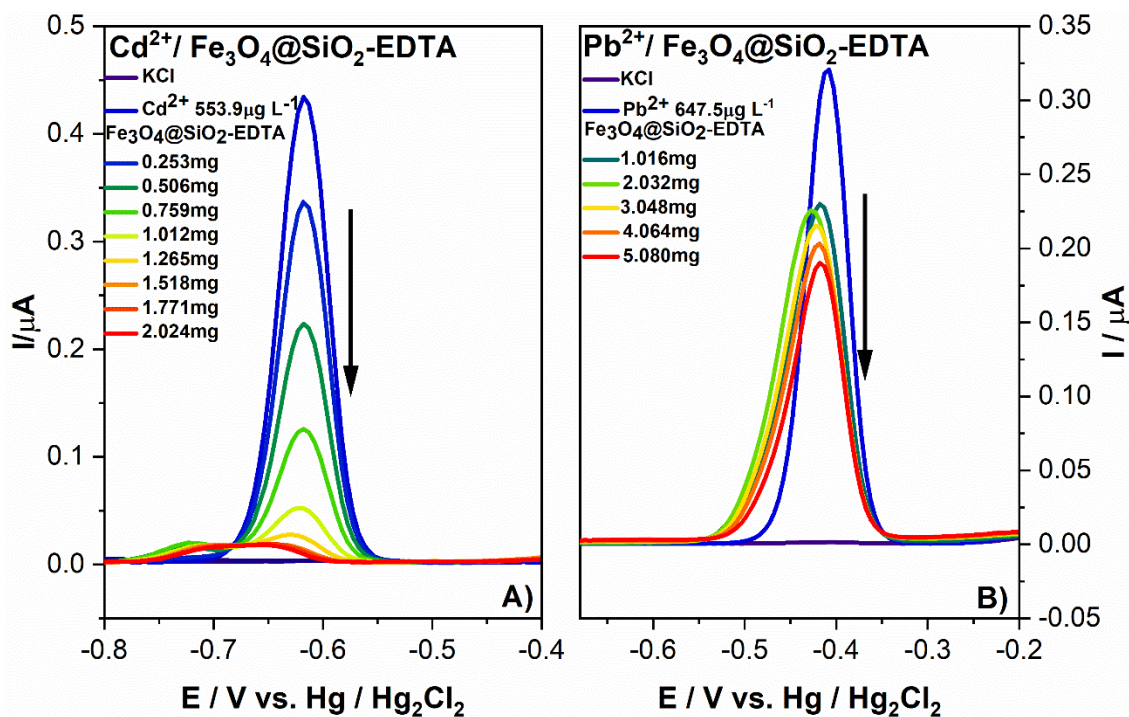


Fig. 8. Anodic stripping voltammogram for binding of a) Cd(II) ions (553.9 μg·L⁻¹) and b) Pb(II) ions (647.5 μg·L⁻¹) by Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles.

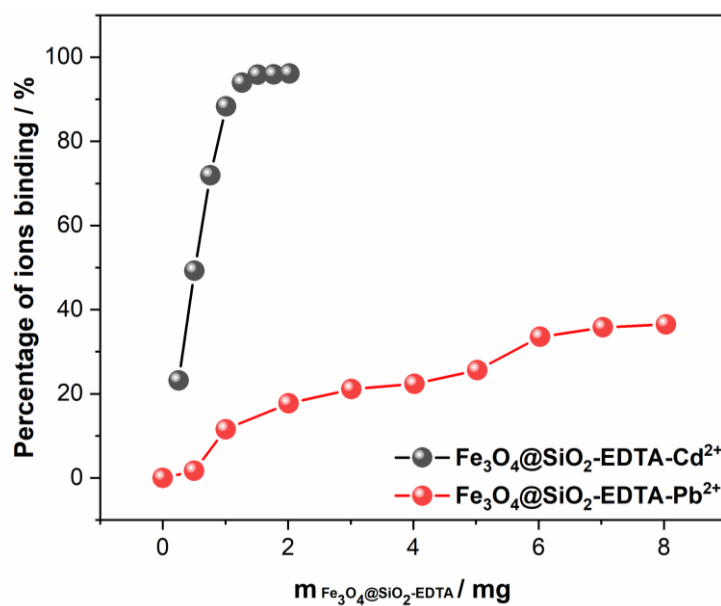


Fig. 9. Percentage of Cd(II) ions (553.9 μg·L⁻¹) and Pb(II) ions (647.5 μg·L⁻¹) binding by Fe₃O₄@SiO₂-EDTA nanoparticles.

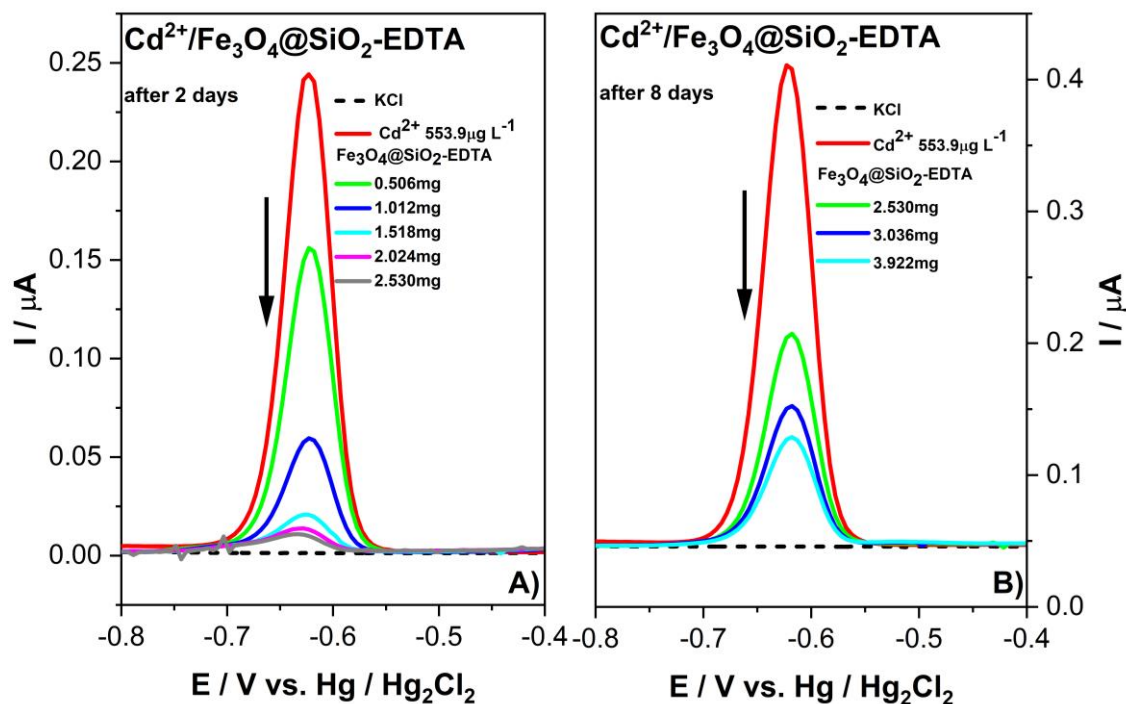


Fig. 10. Anodic stripping voltammograms for binding of Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) by a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ after 2 days, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ after 8 days of storage in the electrolyte (KCl 0.5 M) solution.

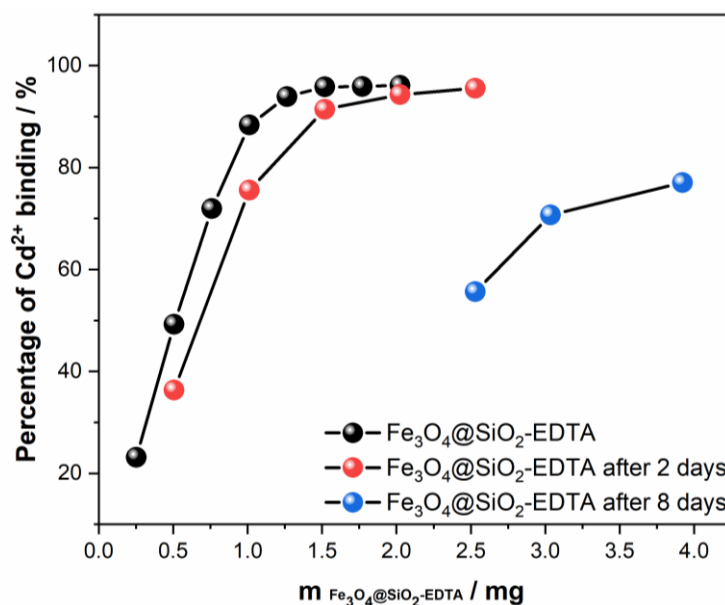


Fig. 11. Binding percentage plot of Cd(II) ions ($553.9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-EDTA}$ for the freshly prepared solution and after 2 and 8 days of its storage in the electrolyte solution.

2. Załącznik 2

Journal of Molecular Liquids 314 (2020) 113677



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length

A. Kulpa^a, J. Ryl^b, G. Schroeder^c, A. Koterwa^a, J. Sein Anand^{d,e}, T. Ossowski^a, P. Niedziałkowski^{a,*}^a Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza Str. 63, 80-308 Gdansk, Poland^b Department of Electrochemistry, Corrosion and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland^c Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego Str. 8, 61-614 Poznan, Poland^d Department of Clinical Toxicology, Medical University of Gdansk, 4/6 Kartuska St., 80-104 Gdansk, Poland^e Pomeranian Center of Clinical Toxicology, 4/6 Kartuska St., 80-104 Gdansk, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 March 2020

Received in revised form 22 June 2020

Accepted 24 June 2020

Available online xxxx

Keywords:

 Fe_3O_4 nanoparticlesAmino-modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanostructures

Cadmium

Lead and copper ions removal

Copper adsorption-desorption experiment

ABSTRACT

In the present study, we examined a novel functionalised magnetic nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$ as a nano adsorbent for binding of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions in an aqueous solution. First, we obtained the nanoparticles functionalised with various carbon chains containing different number of amino groups: (3-amino) propyltriethoxysilane ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_1$), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$) and N¹-(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$). In the next step, we conducted their characterisation using SEM, TEM, FT-IR, and XPS methods.

The detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} metal ions was performed under optimised experimental conditions using DPASV and HDME techniques. Using these methods we conducted the Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} binding comparison in 4.5 μM concentration with 4 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$. Obtained results show that the adsorption rate of each ion differs due to the nanoparticles modification.

The highest Pb^{2+} binding capacity was achieved using $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_1$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$. The smallest binding capacity was observed for Cd^{2+} ions by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_1$.

The Cd^{2+} binding was not observed for both $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$ nanoparticles. Additionally, Pb^{2+} was not bound by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$. The research results show that the $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$ nanoparticles bind copper ions with high selectivity.

For the first time we performed the adsorption-desorption experiments using DPASV to prove the Cu^{2+} binding activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$ nanoparticles. Obtained results indicate that examined nanoparticles show strong binding capability. Additionally, we obtained 99.9% recovery of Cu^{2+} ions.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the last few decades we observed increasing heavy metal pollution generated by human activity - manufacturing processes such as refining and use of fertiliser and pesticides. Heavy metals have caused serious environmental concerns due to their low biodegradability, bioaccumulation tendency and mutagenicity [1,2]. Many heavy metals are regarded as carcinogens [3]. Due to the dissemination of lead in the environment and its increasing usage in industry, its carcinogenicity has been an object of interest of many research projects. Based on the experimental carcinogenicity results, the International Agency for Research on Cancer (IARC) commission classified lead and inorganic lead derivatives in 2B group, considered as possible carcinogenic to

humans [4], while cadmium is classified as a human carcinogen [5]. Lead does not cause cancer, but it can contribute to its development [6,7]. Cadmium causes cancer by multiple mechanism based on, among others, inhibition of DNA damage repair and oxidative stress [5]. Recycling of heavy metals from wastewater has become essential field of scientific research and industry.

In recent years scientists utilised many metal ion separation and removal methods, including chemical co-precipitation [8], chemical coagulation process [9], flotation [10,11] and microflotation [12] techniques, ion removal by membrane filtration [13], osmosis [14], extraction with ionic liquids [15]. Adsorption methods predominate over traditional separation techniques due to their simplicity, easy handling and sludge-free operation, regeneration capacity, and cost-effectiveness [16]. Many metal ion adsorbents are known, including pumice [17], composite mineral adsorbents [18], pectin-based adsorbents [19], organic frameworks [20], and carbonaceous

* Corresponding author.

E-mail address: pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl (P. Niedziałkowski).

materials, such as activated carbon [21], biochar [22], carbon nanotubes [23], and graphene oxide [24].

Nowadays, the most popular agents for wastewater ion removal are the superparamagnetic modified nanoparticle adsorbents based on iron oxide Fe_3O_4 – imprinted magnetic biosorbent [25], copolymerized polyacrylamide cellulose modified nanomagnetite [26], sulfone-modified magnetic activated carbon for Cd^{2+} , Pb^{2+} , and As^{3+} removal [27], and many magnetic materials used for dye remediation [28–30]. The superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles with functionalised surface adsorbent have been successfully applied to remove variety of wastewater heavy metal ions, such as copper, zinc, mercury, chromium, lead, cadmium, manganese, uranium, or silver [31–35]. Among adsorbents utilised to remove both organic and inorganic wastewater compounds, magnetic nanoparticles with large surface area, facile maintenance, and high efficiency took a special place due to the simple, convenient, and fast separation using external magnetic field [36–40]. In comparison with the traditional solvent extraction, these superparamagnetic modified nanoparticle adsorption methods are more economic, more cost-effective, and environmentally friendly [41]. Many research groups focused on the amino-functionalised $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core-shell magnetic nanocomposites as a novel adsorbent for the removal of aqueous pollutants [42,43].

Metals like, among others, gadolinium, technetium, iron, manganese, cobalt, gallium, play a crucial role in medicine. These elements are widely used in diagnostic procedures as, for example, radioisotope or contrast agents. Additionally, platinum, gold, silver, lithium, zinc, iron, or bismuth may also be used in a treatment of various diseases [44].

Metals can also be extremely toxic and cause life-threatening illnesses [45]. One of the most frequently occurring diseases is Wilson's disease.

Wilson's disease is a rare, autosomal recessive, and lethal-without-treatment genetic disorder caused by the excessive copper storage in various body tissues. In the case of healthy individuals, we can observe a balance between intestinal absorption of dietary copper and its hepatic excretion in bile. In Wilson's disease, hepatic copper is neither excreted in bile, nor incorporated into ceruloplasmin. This abnormality causes the accumulation of copper to toxic levels and its storage mainly in liver, brain, and cornea. The signs of Wilson's disease are associated with liver diseases and neurological symptoms. The diagnosis is based on the elevated urinary and hepatic copper and low ceruloplasmin levels. Management of Wilson's disease involves decreasing the excess levels of copper, chelation therapy, and oral zinc therapy. In some cases, liver transplantation may be necessary [46].

In this work, a series of silica-coated superparamagnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core-shell nanoparticles with modified surfaces differing in the number of amino groups in outer chains – $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$ – (see, Fig. 1) was synthesised. The characterisation of the obtained structures was performed using SEM, TEM, FT-IR, and XPS method. Subsequently, the capability of functionalised nanoparticles concerning simultaneous Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ion binding was studied using electrochemical techniques, such as DPV in combination with HMDE and preconcentration method. Finally, the adsorption-desorption experiments using DPASV method were performed for the first time to examine the Cu^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$ nanoparticles in an aqueous solution.

2. Experimental

2.1. Reagents

All reagents, analytical grade, were purchased from the indicated suppliers and used without further purification. Aqueous solutions were prepared using ultra-pure deionised water. Ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ammonia (25%), tetraethyl orthosilicate (98%) (TEOS), 3-(aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (99%), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane and N^1 -(3-trimethoxysilylpropyl)

diethylenetriamine were purchased from Sigma-Aldrich (Poland). The organic solvents, potassium chloride KCl (99.9%), cadmium nitrate tetrahydrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), lead nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, and copper nitrate trihydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) were purchased from POCh (Poland).

2.2. Synthesis of Fe_3O_4

Fe_3O_4 nanoparticles were obtained by the coprecipitation method in an aqueous solution according to the procedure described by Panta et al. [47]. The reaction was performed in non-oxidising conditions maintaining the precise 1 to 2 molar ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in an alkaline solution. The advantages and disadvantages of the synthesis reducing conditions were previously described by Kim [48]. The Fe_3O_4 nanoparticles were obtained by dissolving 10.81 g (0.04 mol) of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 3.98 g (0.02 mol) of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL of deionised water. Next, argon was passed through the vigorously stirred solution to eliminate oxygen and then the reaction mixture was heated to 70 °C. When the set temperature was reached, 500 mL of ammonium hydroxide solution was added dropwise up to pH 11, what resulted in the formation of Fe_3O_4 . Obtained nanoparticles were washed with water to neutralise pH, washed with methanol, and dried.

2.3. Synthesis of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles

Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ was conducted according to Ströber procedure, which mechanism and optimisation were widely described in the literature [47,49–52]. 0.1 g of Fe_3O_4 nanoparticles was dispersed in the mixture of ethanol and water (60:10, v/v) using an ultrasonic bath for 15 min. Subsequently, 1 mL of ammonium hydroxide and 2 mL of tetraethyl orthosilicate (TEOS) were added dropwise to the stirring solution at room temperature. After 24 h, the obtained nanoparticles were washed with water and ethanol and dried in vacuum at 60 °C.

2.4. Modification of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles by amine derivatives

The functionalisation of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles by amine derivatives was performed in anhydrous toluene [53–55] to achieve optimal surface coverage. 4 mL of 3-amino propyl-triethoxysilane (APTES), N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, or N^1 -(3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine was added to 0.5 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles dispersed in 100 mL of anhydrous toluene using ultrasonic bath. Then, the mixture was mechanically stirred for 12 h at 90 °C. After cooling to room temperature, the obtained $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$ amino derivatives ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_2$, or $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_3$) were magnetically collected, washed several times using absolute ethanol, and dried under vacuum at 50 °C (Fig. 1).

2.5. Methods

The images of all $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$ nanoparticles were obtained using the scanning electron microscope (SEM) – JEOL JSM7001F, operating at 9.5 kV – and transmission electron microscopy (TEM) – Tecnai G2 Spirit BioTWIN FEI, operating at 120 kV. All nanoparticles samples for TEM imaging were sonicated for 30 min in the absolute ethanol solution.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectra were obtained with the KBr pellet method using Bruker FRA 106 spectrometer.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was utilised to evaluate the chemical composition of the investigated nanoparticles. For this purpose, the high-resolution scans were performed in Fe2p, C1s, O1s, N1s, and Si2p binding energy range. The measurements were carried out on Escalab 250Xi spectroscope, ThermoFisher Scientific. The monochromatic AlK α excitation source was used with a spot diameter of 250 μm . 10 eV pass energy and 0.05 eV energy step size were utilised. The charge

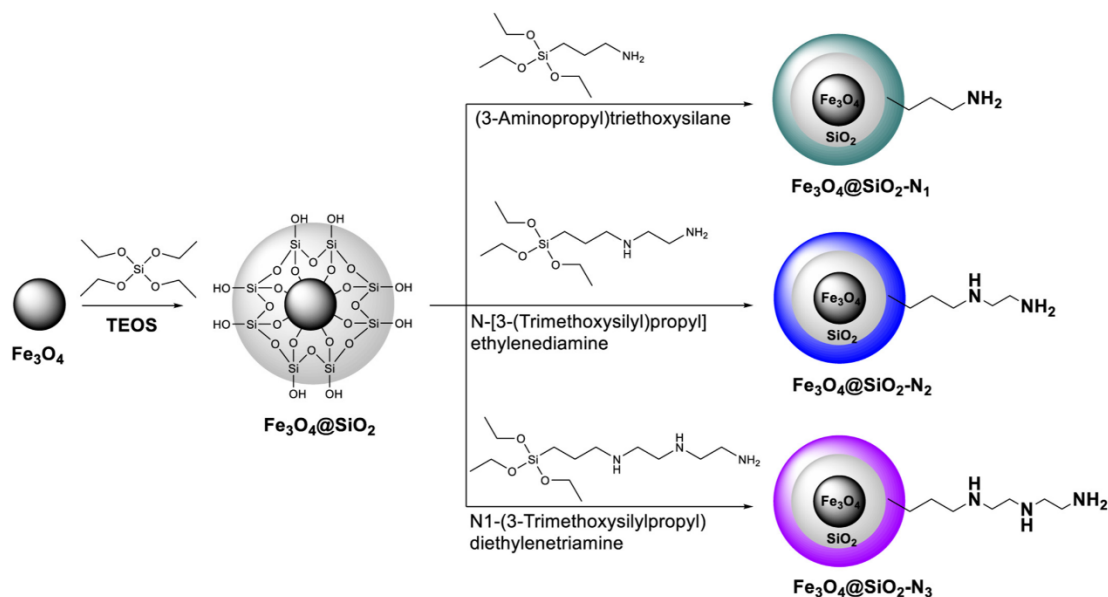


Fig. 1. Scheme of Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles synthesis.

compensation was achieved through the low-energy electron and low-energy Ar⁺ ions flow, with the final calibration of the XPS spectra for peak characteristics adventitious carbon C1s at 284.7 eV. The peak deconvolution was carried out using Avantage software provided by the spectroscope manufacturer.

All electrochemical measurements were carried out using Mercury Electrode Metrohm 663 VA Stand integrated with Autolab potentiostat/galvanostat PGSTAT-128 N controlled with NOVA 2.1.4 software. The three-electrode cell contained Static Drop Mercury Electrode (SDME) as a working electrode. Calomel Hg|Hg₂Cl₂|KCl_(saturated) and glassy carbon (GC) were used as the reference and counter electrode, respectively.

Differential pulse voltammetry (DPV) was utilised for the detection of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺ ions under optimised experimental conditions: deposition potential -0.9 V, deposition time 90 s, modulation amplitude 0.05 V, modulation time 0.07 s, interval time 1.85 s, and step potential 0.005 V. All measurements were conducted in Teflon cell to avoid a sorption of metal ions on the glass surface.

The ion detection was performed in a potential range of -0.8 V to 0.0 V. The solutions of metal ions were prepared using potassium chloride KCl, pH 6.5 as the supporting electrolyte. Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles were prepared by dispersion using the ultrasonic bath for 30 min before each measurement.

2.6. Determination of removal efficiency

The adsorption-desorption experiment was conducted to examine the efficiency of Cu²⁺ removal from an aqueous solution. The ion desorption process was investigated in 0.1 M HCl solution which was used as a desorbing agent. 5.08 mg of Fe₃O₄@SiO₂-N₃ was used to capture copper ions present in 10 mL of 4.3 μM Cu²⁺ solution. The solution was then left for 40 min at room temperature with shaking. Subsequently, all nanoparticles were collected magnetically and the supernatant was removed. Then, 10 mL of 0.1 M HCl was added to Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles with adsorbed Cu²⁺ and mixed with a stream

of argon. The measurement of desorbed Cu²⁺ concentration was performed immediately using DPASV technique. The removal efficiency was calculated by the determination of the obtained voltammograms peak area for the standard solution and after desorption in 0.1 M HCl.

3. Results and discussion

3.1. SEM and TEM – morphology analysis

In the first step, the obtained Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles were characterised using Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy (Fig. 2). SEM and TEM images of magnetite nanoparticles modified with different length of amino chains showed that the nanostructures received by co-precipitation method are highly homogeneous in shape and size. Fig. 3 confirms the presence of small and quasi-spherical core-shell structures. The average size of all Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles was approximately 30–50 nm. All of the examined nanoparticles were in the agglomerated state due to their natural tendency to form agglomerates based on their magnetic nature.

3.2. FT-IR spectroscopy analysis

The FT-IR spectra were obtained to compare the spectroscopic differences and to validate the presence of functional groups on the nanomagnetite surface. Fig. 4a) shows the FT-IR spectra for pure Fe₃O₄ nanoparticles and silica-coated Fe₃O₄@SiO₂ as a reference and for nanoparticles functionalised by amino groups Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂, and Fe₃O₄@SiO₂-N₃. For all samples, two characteristic bands were shown at wavenumbers 453 cm⁻¹ and 597 cm⁻¹ from metal-oxygen stretching at Fe³⁺ site [56–58]. In all IR spectra, the decrease in the intensity of the Fe–O band for nanoparticles coated with silica and amino groups was observed. The decrease in the band intensity confirms that the nanoparticles surface was successfully functionalised [59]. Spectra for silica-coated nanoparticles showed a broad, strong band near 1096 cm⁻¹ region assigned to symmetric and asymmetric

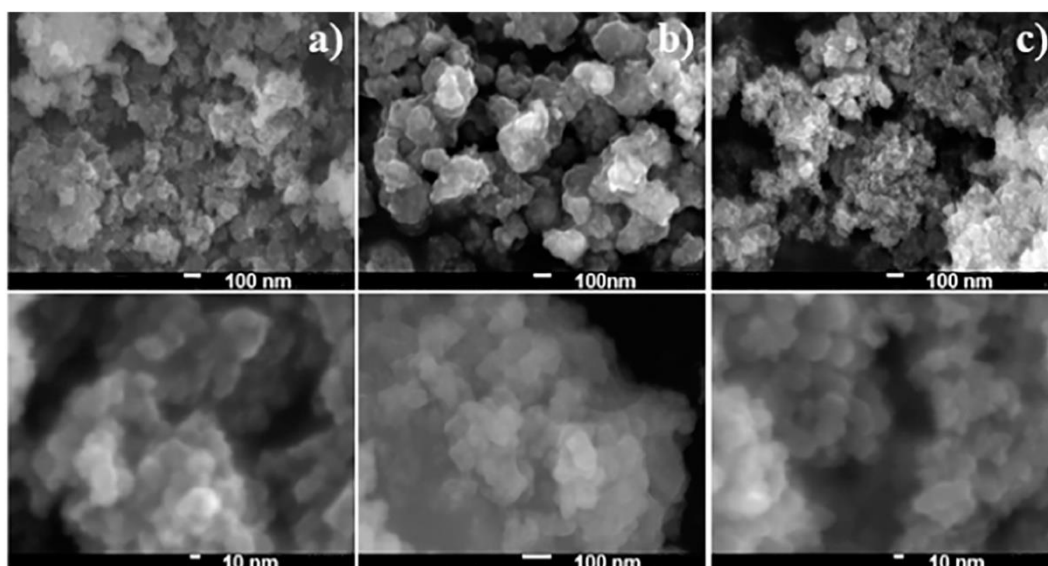


Fig. 2. SEM images of: column a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, column b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, and column c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$.

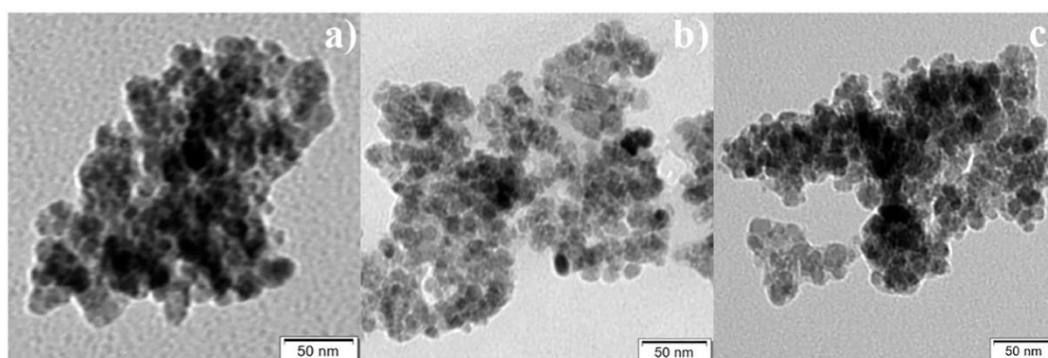


Fig. 3. TEM images of: a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, and c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$.

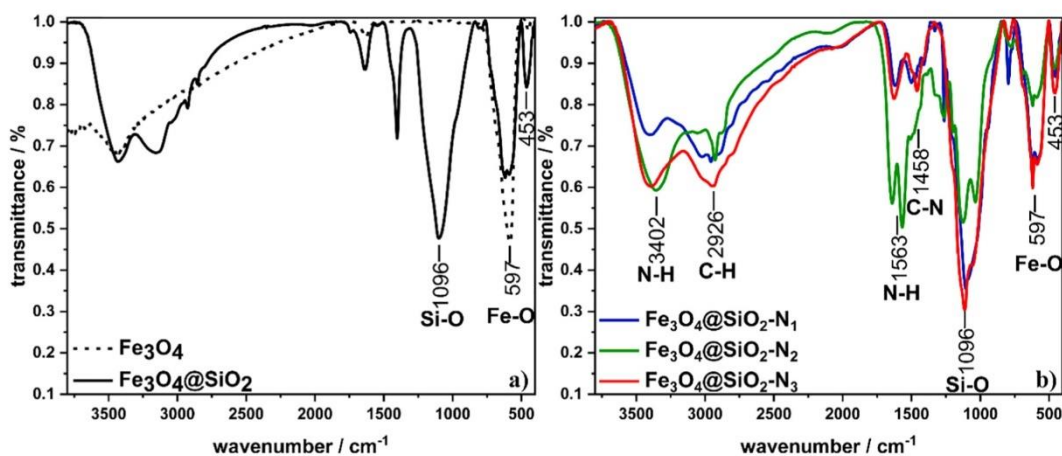


Fig. 4. FT-IR spectra for non-functionalised a) Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and b) functionalised $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ nanoparticles.

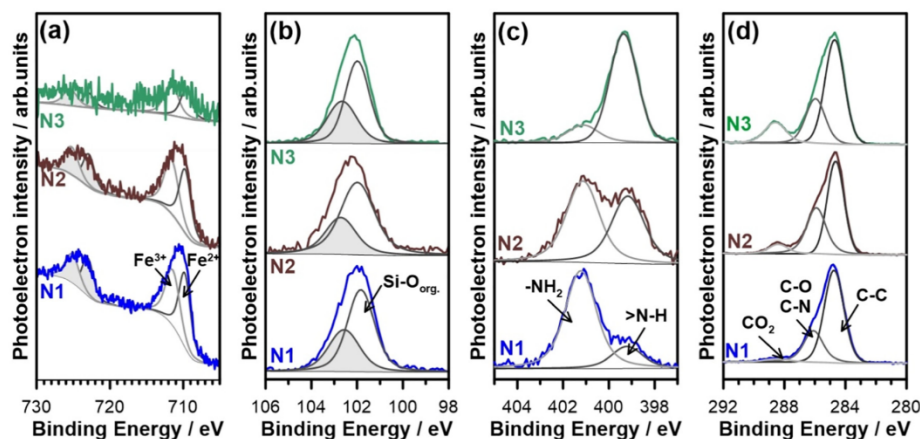


Fig. 5. High-resolution XPS spectra obtained for each investigated nanoparticle $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ within the analysed binding energy range: (a) $\text{Fe}2p$, (b) $\text{Si}2p$, (c) $\text{N}1s$, and (d) $\text{C}1s$ with superimposed deconvolution according to the model described below. The grey areas represent the $\text{Fe}2p_{1/2}$ and $\text{Si}2p_{1/2}$ peaks in $\text{Fe}2p$ and $\text{Si}2p$ peak doublets, respectively.

Si-O-Si stretching vibrations caused by the coating of silica shells on the magnetite surface [60].

On the spectra of all amino-modified nanoparticles (Fig. 4b) a new band appeared in the region of 1563 cm^{-1} and 3402 cm^{-1} attributed to N-H stretching vibrations of amino groups. These bands confirm the successful amino-functionalisation of the silica layer on $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ nanoparticles and the presence of terminal $-\text{NH}_2$ [61,62].

Additionally, a weak band at 1458 cm^{-1} attributed to the C-N stretch vibration was noticed [63]. The absorption bands at about 2930 cm^{-1} and 2850 cm^{-1} are the result of C-H stretching vibrations in the carbon chain [64].

These FT-IR spectra confirmed the formation of a silica shell on the surface of Fe_3O_4 and the amino-functionalisation of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ core-shell nanostructures.

3.3. XPS analysis

Moreover, we performed the XPS analyses for all obtained samples to confirm the structure of formed core-shell nanoparticles. The results of the high-resolution XPS analysis are collectively presented in Fig. 5 and Table 1 for each of the analysed samples.

The deconvolution in $\text{Fe}2p$ binding energy (BE) range can be carried out with two spin-orbit doublets, characteristic for both Fe^{2+} and Fe^{3+} . Furthermore, $\text{Fe}2p$ signal for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ was barely detected [65–67]. The peak position remains unaltered for each studied compound, proving that modification of the organic chain does not influence the inner shell structure. Similar to the case of Fe_3O_4 , the amount of silica is at its peak for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ functionalisation. Moreover, the significant differences were not observed between $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ samples in this case, what may imply that the thickness of the organic amino shell is similar for both of these nanoparticles.

The shape of recorded $\text{N}1s$ spectra reveal major differences between the analysed samples. Each of the nanoparticles contains nitrogen in two different chemical states, while their quantity differs significantly. Two deconvolution spectra used in the proposed model peak at 399.2 and 401.2 eV . The peak at higher BE's, dominant in the case of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ sample, should represent the terminal amino- NH_2 functional groups in the compound. The presence of $>\text{N-H}$ tertiary amino groups in $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ nanoparticles is reflected in $\text{N}1s$ spectra with the increasing contribution of the component, located at lower binding energy range. Here, the share of terminal amino groups

is reduced to 45% for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and to 18% for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ samples. The aforementioned model finds a good correlation with the literature findings. The presence of N-H groups in $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ can be associated with the adsorption of CO_2 from the ambient atmosphere [68–70].

The presence of Si-O bonds with the organic chain was confirmed by a strong peak doublet at 101.7 eV . Similar values were previously reported for silicone groups in silanes and other organic, silicon-containing compounds [58,71]. Finally, the $\text{C}1s$ peak region was analysed and deconvoluted in three different chemical states. The most significant component, detected at 284.7 eV , should be ascribed to C-C and C-H bonds in the functionalisation molecules forming the shell of the nanoparticles. Its total share in the analysed signal ranges between 33.3 and 36.8 at.%. Importantly, the presence of the component mentioned above may be caused by adventitious carbon from the air exposure [72]. The second notable component lies at 286.2 eV , an energy range typical for C-N bonds in amines and C-O bonds [73,74]. The share of the organic chain (measured as a sum of C-C and C-N components) is naturally the most prominent for the shortest amino chains with $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ molecule functionalisation. However, the significant differences were not observed between $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ samples, what is similar to the earlier conclusion regarding $\text{Si}2p$ component. Finally, the last $\text{C}1s$ peak emerges for both $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ samples, at energies exceeding 288 eV . This component is most often ascribed to carbon dioxide, which is probably adsorbed onto the nanoparticles surface [75]. Surface defects as well as structure modifications of the examined compounds influence the CO_2 adsorption [76,77]. Since its contribution is the highest for the $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$ sample, it is suggested that its presence is connected with changes within $>\text{NH}$ groups.

These analyses are confirmed in the distribution of various components in $\text{O}1s$ spectra, which were deconvoluted in three peaks, connected with iron oxides (529.9 eV), silica, and possible C-O interaction (531.7 eV) and C=O bonds (533.5 eV). The Fe_3O_4 signal is the strongest for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ sample and is up to four times weaker for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_3$, where, on the other hand, the signal from C=O bonds is more prominent. The two times higher contribution from silica in the $\text{O}1s$ of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_1$ sample was also confirmed, strongly supporting the hypothesis regarding the smaller functionalisation thickness of these nanoparticles.

Table 1
Surface chemical composition of Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂, and Fe₃O₄@SiO₂-N₃ samples based on the deconvoluted high-resolution XPS spectra.

	Fe2p		Si2p		N1s		C1s			O1s	
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Si-O	>NH	-NH ₂	C-C	CN	C=O	Fe-O	Si-O	C=O
BE/eV	709.8	711.4	101.7	399.2	401.2	284.7	286.1	288.5	529.9	531.7	533.5
N ₁	1.1	1.0	13.0	1.3	5.7	33.3	12.8	1.3	4.0	25.3	1.2
N ₂	0.7	0.7	7.9	2.8	3.4	34.2	22.0	4.4	2.6	16.9	4.3
N ₃	0.1	0.1	7.9	8.2	1.7	36.8	16.1	8.0	0.9	17.0	3.1

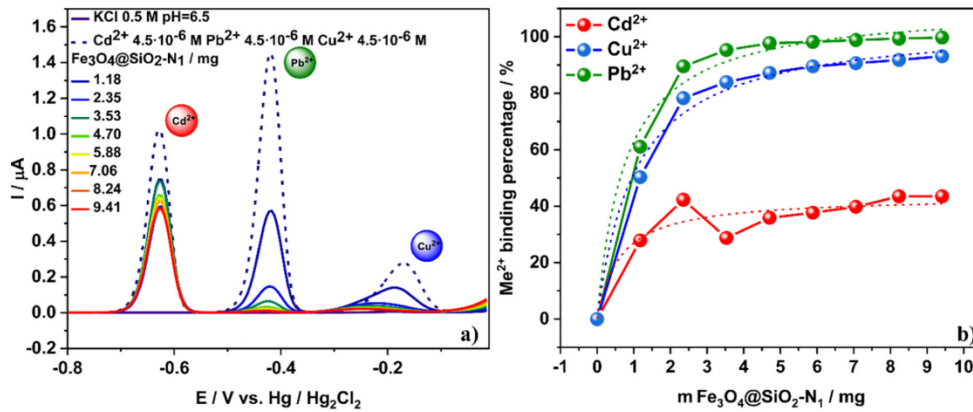


Fig. 6. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM) and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₁ nanoparticles.

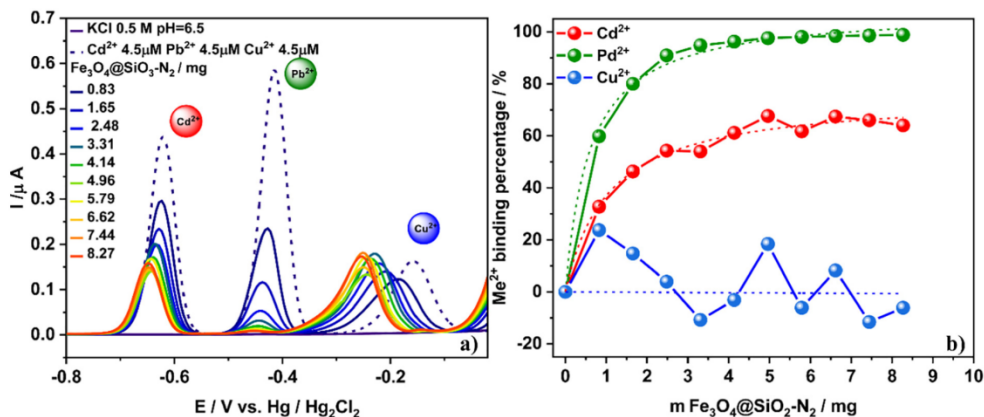


Fig. 7. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM), and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₂ nanoparticles.

3.4. Simultaneous electrochemical determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺

The individual and simultaneous determination of Cd²⁺, Cu²⁺, and Pb²⁺ applying amino-functionalised Fe₃O₄@Carbon microspheres were previously measured by Bai et al. [78] using modified glassy carbon electrode.

In this work, the simultaneous detection of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ was carried out under optimised experimental conditions using DPASV technique and HDM electrode. The main advantage of these electrodes, besides its surface reproducibility and fast measurement,

[79] is the analysis of Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles to assess their capability for binding the metal ions without electrode modification. We investigated three types of nanoparticles differing in the number of amino groups in the outer carbon chain – Fe₃O₄@SiO₂-N₁ with one amino group, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ with two amino groups, and Fe₃O₄@SiO₂-N₃ with three amino groups.

To achieve this goal, all measurements were conducted under laboratory conditions to reduce the risk of environmental mercury contamination. Mercury from HDME can be reused after proper treatment. Two-stage DPASV analysis involved pre-concentration and metal ions

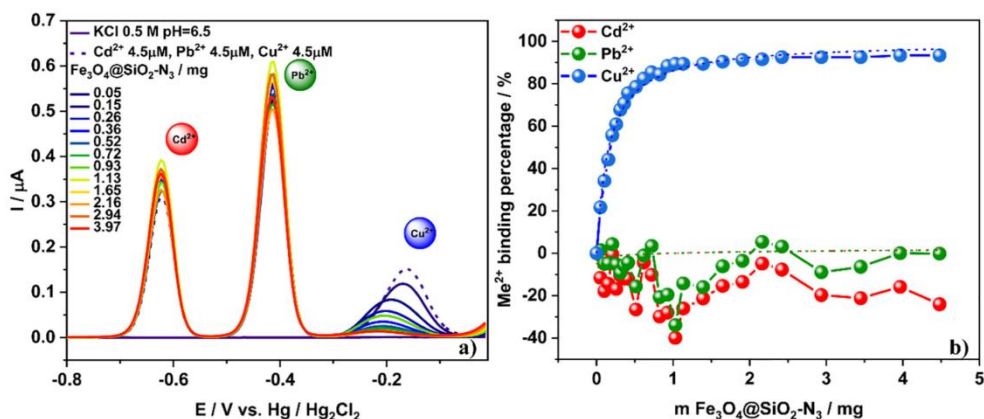


Fig. 8. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM), and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles.

stripping. First, the Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions were electrodeposited onto the working electrode by application of the negative potential (-0.9 V). Subsequently, the faradic current obtained by oxidation was recorded during the potential sweep toward the anodic direction (-0.8 V to 0.0 V).

To examine the selected ion binding abilities of Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂, and Fe₃O₄@SiO₂-N₃, series of measurements were performed in the solution containing Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺, 4.5 μM concentration. All electrochemical experiments were performed in 0.5 M KCl pH = 6.5 due to the formation of hydroxides of utilised metals at pH higher than 7 [58]. Furthermore, the adsorption of metal ions depends on the charge located on the nanocomposite surface and the number of functional groups [80].

Three well-defined peaks at -0.63 V, -0.42 V, and -0.17 V in anodic stripping voltammograms confirm the presence of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ in the solution, respectively (see, Fig. 6). During the next portions of nanoparticles addition, a decrease in the intensity of the ions peaks was observed. The rate of peaks intensity change depended on the determined ion and used nanoparticles type. In all presented voltammograms, the dilution factor was expressed by the formula: $DF = \frac{V_0 + V_s}{V_0}$, where V₀ is the initial volume and V_s is the step volume applied.

Fig. 6a) presents the voltammograms obtained during the titration of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ by Fe₃O₄@SiO₂-N₁. The metal ion peaks intensity decreased during the addition of the next portions of nanoparticles in an amount of 1.18 mg to 9.41 mg, conducted in eight steps. The obtained results directly indicate that the initial linear current peak (blue intermittent line) decreases for Pb²⁺ and Cu²⁺ ions of each nanoparticles portion.

The intensity of Cd²⁺ peak decreased by a half and remained at this stable level. After the addition of 7.06 mg of nanoparticles, the equilibrium was established and the next portion of nanoparticles caused no changes in the current peak intensity. The Fe₃O₄@SiO₂-N₁ binding percentage was calculated (Fig. 6b) for Pb²⁺ and Cu²⁺ and reached 99.7% and 92.8%, respectively. However, the binding percentage for Cd²⁺ remained stable at the level of 40%. These results indicate that Fe₃O₄@SiO₂-N₁ nanoparticles express high sensitivity toward Pb²⁺ and Cu²⁺, what is observed by binding of these ions in nearly 100%.

In the next step, we conducted the simultaneous experiments using Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ to evaluate the Fe₃O₄@SiO₂-N₂ nanoparticles binding capacity. The titration of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ was carried

out in five steps using various amounts of Fe₃O₄@SiO₂-N₂ nanoparticles - 0.83 mg to 8.27 mg (Fig. 7a).

Surprisingly, besides a decrease in the peak intensity observed during Cd²⁺, Pb²⁺ titration, we also detected a slight shift in the peaks toward lower potentials. Fig. 7a shows the voltammograms where a complete disappearance of Pb²⁺ peak and decrease in the Cd²⁺ peak intensity were observed.

In the case of Cu²⁺ titration (Fig. 7a), the effect of the signal decreasing is observed only in the first two steps, following a comparable signal level afterwards, shifted toward negative potentials. This phenomenon is probably associated with the adsorption of nanoparticles and their complexes to the mercury drop [81]. The irregular changes in the peak intensity clearly indicate that the equilibrium is not establishing.

After addition of 3.31 mg Fe₃O₄@SiO₂-N₂ no significant changes in the voltammogram were observed. Fig. 7b shows the binding percentage for Fe₃O₄@SiO₂-N₂ nanoparticles. The percentage of Pb²⁺ and Cd²⁺ ion binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₂ was established at 98.5% and 66.6%, respectively. It is worth to notice that there was no ion binding

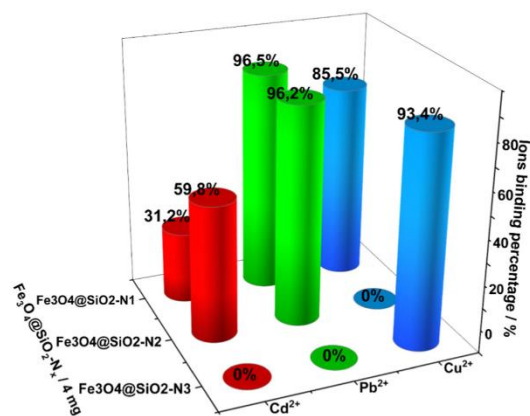


Fig. 9. Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions binding percentage for Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ and Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles.

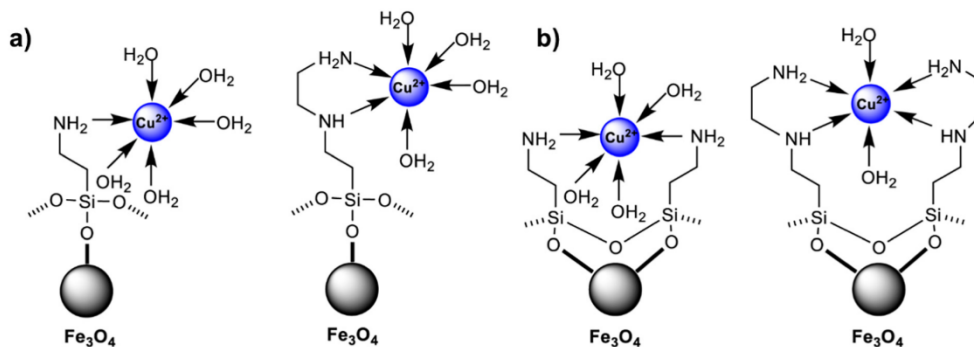


Fig. 10. Proposed structure of the two-type complexes a) 1:1 and b) 1:2 Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticles and ion metal interactions.

observed for Cu²⁺. The percentage of Cu²⁺ binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₂ remains at 0% even if nanoparticles were added in an excess. An average of obtained results and slight differences in Cu²⁺ peak intensity were regarded as measurement errors.

The voltammograms presented in Fig. 8a reveal the Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ titration by Fe₃O₄@SiO₂-N₃ in twelve steps in the nanoparticles amount range of 0.05 mg to 3.97 mg. The addition of the next nanoparticles portions led only to the disappearance of the Cu²⁺ peak. The Cd²⁺ and Pb²⁺ slight peak intensity changes were considered to be in the range of measurement error. For Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles, the Cu²⁺ binding percentage reached 92.5%, while 0% binding percentage was observed for Cd²⁺ and Pb²⁺ ions (Fig. 8b).

Fig. 9 presents the comparison of ion binding percentage for each Fe₃O₄@SiO₂-N_n nanoparticle. The binding percentage was recounted for 4 mg of nanoparticles added to the ion solution. The highest observed binding percentage for Pb²⁺ was over 96%, both for Fe₃O₄@SiO₂-N₁ and Fe₃O₄@SiO₂-N₂. The slightly smaller binding percentage was observed for Cu²⁺ binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₃ and Fe₃O₄@SiO₂-N₁ resulting in 93.4% and 85.5%, respectively.

Furthermore, there was no Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ binding observed for Fe₃O₄@SiO₂-N₃, Fe₃O₄@SiO₂-N₃, and Fe₃O₄@SiO₂-N₂, respectively. These results directly indicate that the Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles bind Cu²⁺ with high selectivity.

On the basis of the structural characteristics of Cu (II) diamine complexes supported on silica gel and the distribution of these forms as a function of the pH solution described by Nowicki [82], the proposed structure of copper complex formation by Fe₃O₄@SiO₂-N_n is presented in Fig. 10. It seems that formation of complexes with metal ions with 1:1 and 1:2 stoichiometry is the key factor in the complexation of ions by amines in the hybrid material (Fig. 10).

The number of donor nitrogen atoms in the structure of the complexes, the size of the ions, the density of the charge of metal ions, and the number of water molecules that hydrate both the complexes and ligands significantly determine the stoichiometry and the process of complex formation by the hybrid material [83].

The differences in the binding selectivity for the examined metal ions by Fe₃O₄@SiO₂-N_n is probably related to the presence of intramolecular hydrogen bonds occurring both in the external and internal parts of the functional layer. The observation that Fe₃O₄@SiO₂-N₁ binds Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ binds Cd²⁺, Pb²⁺, and Fe₃O₄@SiO₂-N₃ binds only Cu²⁺ results from these interactions. The aqua and amino complexes form between metal ions and amines with the deposition directly on a hybrid material. Subsequently, free electron pairs in this material, which come to varying degrees from nitrogen atoms of amines, determine the manner and selectivity of the ion binding with the studied material.

3.5. Cu²⁺ adsorption-desorption experiment using Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles

Based on the high selectivity of Fe₃O₄@SiO₂-N₃ for Cu²⁺ which was observed using electrochemical method, we decided to evaluate the adsorption-desorption properties only of this studied nanoparticle. It is worth to notice that, according to the authors' knowledge, this experiment using DPASV was performed for the first time. The procedure of Cu²⁺ adsorption was described in the experimental section. 5.08 mg of Fe₃O₄@SiO₂-N₃ was used to bind 43 nmol of Cu²⁺ in 0.5 M KCl solution. The adsorption process for nanoparticles containing an amino group is usually performed from a couple of minutes to hours [43,84–86]. In this work, the adsorption process was performed within 40 min incubation time at room temperature, with shaking. The desorption process was performed in 0.1 M HCl to obtain acidic pH and protonation of amino groups leading to the Cu²⁺ ions desorption. The desorption process was conducted using DPASV method directly after the addition of HCl. According to the previous research, the hydrochloric acid was selected as an optimal desorption agent [61,84]. In other study, the desorption time ranged from 5 min to 40 min [43,85]. We, however, established the desorption time which was shorter than 5 min. Fig. 11 shows the voltammograms obtained for standard Cu²⁺ solution and after the nanoparticles regeneration. The peak shift is the consequence

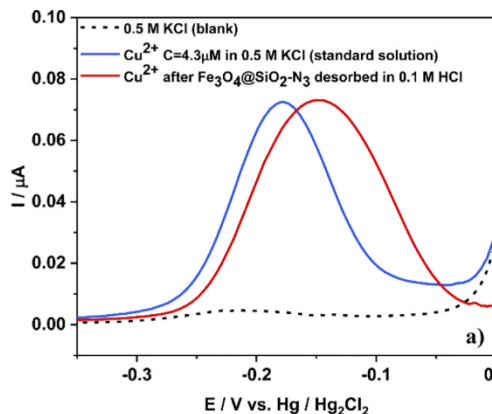


Fig. 11. Comparison of anodic stripping voltammograms of 0.5 M KCl electrolyte (blank), Cu²⁺ standard solution C = 4.3 μM, Cu²⁺ after Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles regeneration.

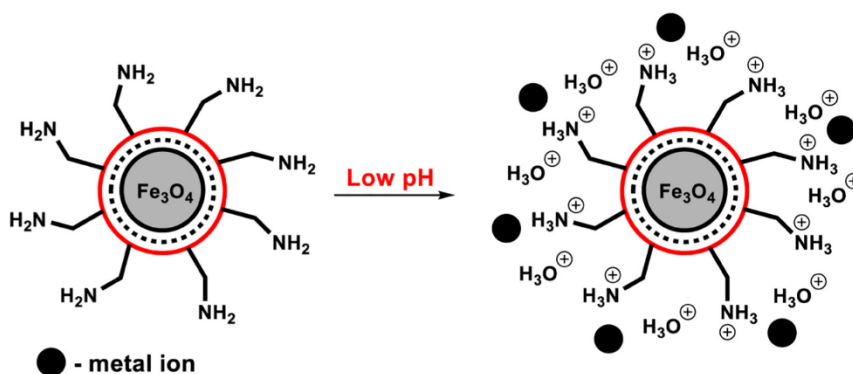


Fig. 12. Scheme of the proposed adsorption and desorption mechanism for the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ nanoparticles – metal ions interaction.

of different pH of the solution. The calculated Cu^{2+} removal efficiency was 99.9%.

Proper selection of pH range, which effects the behaviour of the nanoparticles, the form of determined metal ion, and its solubility, is the most important factor for the examination of the adsorption and desorption process efficiency [86]. The form of Cu^{2+} depends on the pH value of the solution. Cu^{2+} species occur at $\text{pH} < 7$ [84,87]. At $\text{pH} > 7$ different derivative products of Cu^{2+} hydrolysis – $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ – exist in the solution [88]. The Cu^{2+} quantity drops with the increasing pH value, what leads to the precipitation of various hydrolysis forms of Cu^{2+} . Due to this phenomenon, the adsorption process was performed at pH 6.5.

The adsorption and desorption process occurring for the studied nanoparticles is the consequence of the acid-base interactions. In an aqueous solution both H_3O^+ and metal ions undergo the adsorption processes onto amino groups present in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ nanoparticles (Fig. 12). Low pH value causes the increase of H_3O^+ species in a solution and the protonation of amino groups present on the nanoparticles surface. This, in consequence, leads to the decrease in the metal ion concentration due to the nanoparticle adsorption (Fig. 12). On the other hand, high pH value is associated with the elevated number of hydroxyl groups in the solution, what causes the amino groups deprotonation (Fig. 12). In consequence, the deprotonated amino groups increased the capability of the nanoparticles to bind metal ions [86].

4. Conclusions

In present work we examined a series of functionalised magnetite nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ as a novel Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} nano-adsorbent in KCl aqueous solution.

First, we synthesised the nanoparticles coated preliminary with SiO_2 using TEOS and then with various carbon chains containing a different number of amino groups – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$. FT-IR and XPS spectra confirmed the presence of characteristic functional groups on the nanoparticles surface. Additionally, SEM and TEM analysis were utilised to confirm the homogenous spherical 30 to 50 nm nanostructures.

These three types of obtained nanoparticles were used as Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} metal ion adsorbents. Metal ion binding ability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ was measured using DPASV method in combination with HDME in 0.5 M KCl solution.

To compare binding capacity in 4.5 μM Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} solutions, the binding percentage was recalculated for 4 mg of used nanoparticles. Obtained results show that the adsorption rate is different for each ion depending on the nanoparticles type. The ion binding

capacity and selectivity depends on the interactions occurring between the outer carbon amino chains and the metal ion.

The highest binding percentage – 96% – was observed for Pb^{2+} binding for both $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$. Furthermore, slightly lower binding level of nearly 93% was observed for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ Cu^{2+} . The middle value of the binding percentage – 85% – was observed for Cu^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$. The lowest binding percentage was found in the case of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ for Cd^{2+} at the level of 60% and 31%, respectively. Moreover, the binding was not observed for Cd^{2+} and Pb^{2+} by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ and for Pb^{2+} by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$. The obtained results show that the nanoparticles with three amino groups in the outer chain – $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ – bind Cu^{2+} with high selectivity.

Furthermore, we used the adsorption and desorption experiment to analyse the Cu^{2+} binding selectivity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$. The obtained results directly indicate that the recovery of Cu^{2+} from the aqueous solution is very high and reached 99.9%.

Examined series of amino functionalised $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ nanoparticles are promising metal ion nano-adsorbents due to their high ion capacity, easy separation using magnetic field, and renewability based on the pH value control.

CRediT authorship contribution statement

A. Kulpa: Methodology, Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing - original draft, Writing - review & editing, Project administration. **J. Ryl:** Formal analysis, Investigation, Writing - original draft. **G. Schroeder:** Formal analysis, Investigation. **A. Koterwa:** Formal analysis, Investigation, Visualization. **J. Sein Anand:** Writing - original draft, Software. **T. Ossowski:** Conceptualization, Supervision. **P. Niedziałkowski:** Conceptualization, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This study was financed by the University of Gdansk within the project supporting young scientists and PhD students (grant No. BMN 539-8210-B281-18 and 539-8210-B281-19). Authors are grateful to Alexander Company Gdynia for a technical support.

References

- [1] N.K. Srivastava, C.B. Majumder, Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.101>.
- [2] M. Noreen, M. Shahid, M. Iqbal, J. Nisar, Measurement of cytotoxicity and heavy metal load in drains water receiving textile effluents and drinking water in vicinity of drains, *Measurement* 109 (2017) 88–99, <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.05.030>.
- [3] H.S. Kim, Y.J. Kim, Y.R. Seo, An overview of carcinogenic heavy metal: molecular toxicity mechanism and prevention, *Journal of Cancer Prevention* 20 (2015) 232–240, <https://doi.org/10.15430/JCP.2015.20.4.232>.
- [4] H. Fu, P. Boffetta, Cancer and occupational exposure to inorganic lead compounds: a meta-analysis of published data, *Occup. Environ. Med.* 52 (1995) 73–81, <https://doi.org/10.1136/oem.52.2.73>.
- [5] P. Joseph, Mechanisms of cadmium carcinogenesis, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 238 (2009) 272–279, <https://doi.org/10.1016/j.taap.2009.01.011>.
- [6] E.K. Silbergeld, M. Waalkes, J.M. Rice, Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action, *Am. J. Ind. Med.* 38 (2000) 316–323, [https://doi.org/10.1002/1097-0274\(200009\)38:3<316::AID-AJIM11>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1097-0274(200009)38:3<316::AID-AJIM11>3.0.CO;2-P).
- [7] E.K. Silbergeld, Facilitative mechanisms of lead as a carcinogen, *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* 533 (2003) 121–133, <https://doi.org/10.1016/j.mrfimm.2003.07.010>.
- [8] V.N. Bulut, H. Demirci, D. Ozdes, A. Gundogdu, O. Bekircan, M. Soyлак, C. Duran, A novel carrier element-free co-precipitation method for separation/preconcentration of lead and cadmium ions from environmental matrices, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 35 (2016) 1709–1715, <https://doi.org/10.1002/ep.12422>.
- [9] X. Tang, H. Zheng, H. Teng, Y. Sun, J.-S. Guo, W. Xie, Q. Yang, W. Chen, Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review, *Desalin. Water Treat.* 57 (2014) 1–16, <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.977959>.
- [10] S.E. GHAZY, Separation of cadmium(II) from aqueous solutions by the precipitate flotation technique, *Sep. Sci. Technol.* 29 (1994) 935–941, <https://doi.org/10.1080/101496399408006637>.
- [11] M.H. Salmami, M. Davoodi, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, M.H. Fallahzad, Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique, *Iranian J. Environ Health Sci Eng* 10 (2013) 16–20, <https://doi.org/10.1186/1735-2746-10-16>.
- [12] J.B. Melville, E. Matijevic, Removal of copper, lead, and cadmium ions by microflotation, *J. Colloid Interface Sci.* 57 (1976) 94–103, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90179-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90179-X).
- [13] H. Abu-Qudais, H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination* 164 (2004) 105–110, [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)00169-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00169-9).
- [14] J. Kheriji, D. Tabassi, B. Hamrouni, Removal of Cd(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes, *Water Sci. Technol.* 72 (2015) 1206–1216, <https://doi.org/10.2166/wst.2015.326>.
- [15] A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, L.J. Lozano, S. Sánchez, J.I. Moreno, C. Godínez, Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 605–608, <https://doi.org/10.1021/je9005008>.
- [16] G.K. Sarma, S. Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya, Nanomaterials as versatile adsorbents for heavy metal ions in water: a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 6245–6278, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-04093-y>.
- [17] S.H. Khorzughy, T. Eslamkish, F.D. Ardejani, M.R. Heydartaemeh, Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nano-pumice, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 88–96, <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0168-2>.
- [18] W.-R. Lim, S.W. Kim, C.-H. Lee, E.-K. Choi, M.H. Oh, S.N. Seo, H.-J. Park, S.-Y. Hamm, Performance of composite mineral adsorbents for removing Cu, Cd, and Pb ions from polluted water, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–10, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49857-9>.
- [19] R. Wang, R. Liang, T. Dai, J. Chen, X. Shuai, C. Liu, Pectin-based adsorbents for heavy metal ions: a review, *Trends Food Sci. Technol.* 91 (2019) 319–329, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.07.033>.
- [20] J. Li, X. Wang, G. Zhao, C. Chen, Z. Chai, A. Alsaedi, T. Hayat, X. Wang, Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2322–2356, <https://doi.org/10.1039/C7CS00543A>.
- [21] S. Abdulrazzak, K. Hussaini, H.M. Sani, Evaluation of removal efficiency of heavy metals by low-cost activated carbon prepared from African palm fruit, *Appl Water Sci* 7 (2017) 3151–3155, <https://doi.org/10.1007/s13201-016-0460-x>.
- [22] L. Wang, Y. Wang, F. Ma, V. Tankpa, S. Bai, X. Guo, X. Wang, Mechanisms and reutilization of modified biochar used for removal of heavy metals from wastewater: a review, *Sci. Total Environ.* 668 (2019) 1298–1309, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.011>.
- [23] S.S. Fiyadh, M.A. AlSaadi, W.Z. Jaafar, M.K. AlOmar, S.S. Fayaed, N.S. Mohd, L.S. Hin, A. El-Shafe, Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes, *J. Clean. Prod.* 230 (2019) 783–793, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>.
- [24] W. Peng, H. Li, Y. Liu, S. Song, A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites, *J. Mol. Liq.* 230 (2017) 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>.
- [25] Y. He, P. Wu, W. Xiao, G. Li, J. Yi, Y. He, C. Chen, P. Ding, Y. Duan, Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by a novel ion imprinted magnetic biosorbent: adsorption kinetics and mechanisms, *PLoS One* 14 (2019), e0213377, 1–17 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213377>.
- [26] I. Hasan, R.A. Khan, W. Alharbi, K.H. Alharbi, A. Alsalm, In situ copolymerized polyacrylamide cellulose supported Fe₃O₄ magnetic nanocomposites for adsorptive removal of Pb(II): artificial neural network modeling and experimental studies, *Nanomaterials* 9 (2019) 1687, <https://doi.org/10.3390/nano9121687>.
- [27] V. Nejadshafiee, M.R. Islami, Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent, *Mater. Sci. Eng. C* 101 (2019) 42–52, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.03.081>.
- [28] N.T. Abdel-Ghani, G.A. El-Chaghaby, E.-S.A. Rawash, E.C. Lima, Magnetic activated carbon nanocomposite from Nigella sativa L. waste (MNSA) for the removal of Coomassie brilliant blue dye from aqueous solution: statistical design of experiments for optimization of the adsorption conditions, *J. Adv. Res.* 17 (2019) 55–63, <https://doi.org/10.1016/j.jare.2018.12.004>.
- [29] Y. Ji, C. Ma, J. Li, H. Zhao, Q. Chen, M. Li, H. Liu, A magnetic adsorbent for the removal of cationic dyes from wastewater, *Nanomaterials* 8 (710) (2018) 1–13, <https://doi.org/10.3390/nano8090710>.
- [30] C. Jiang, X. Wang, D. Qin, W. Da, B. Hou, C. Hao, J. Wu, Construction of magnetic lignin-based adsorbent and its adsorption properties for dyes, *J. Hazard. Mater.* 369 (2019) 50–61, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.021>.
- [31] E. Ghasemi, A. Heydari, M. Sillanpää, Superparamagnetic Fe₃O₄@EDTA nanoparticles as an efficient adsorbent for simultaneous removal of Ag(I), Hg(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) and Cd(II) from water and soil environmental samples, *Microchem. J.* 131 (2017) 51–56, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.11.011>.
- [32] S. Bao, L. Tang, K. Li, P. Ning, J. Peng, H. Guo, T. Zhu, Y. Liu, Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nano-adsorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 462 (2016) 235–242, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.011>.
- [33] A. Dolgoma, C. Lv, Y. Li, J. Yang, J. Yang, P. Chen, H. Wang, J. Huang, Adsorption of Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solution by gel/PVA-modified superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Molecules* 23 (2018) 2982–2997, <https://doi.org/10.3390/molecules2312982>.
- [34] H. Zheng, L. Zhou, Z. Liu, Z. Le, J. Ouyang, G. Huang, H. Shehzad, Functionalization of mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ nanospheres for highly efficient U(VI) adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.* 279 (2019) 316–322, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.038>.
- [35] A. Tadjari, A. Abbaszadeh, M. Taghizadeh, N. Shekari, A.A. Ashgarinezhad, Solid phase extraction of Cd(II) and Pb(II) ions based on a novel functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles with the aid of multivariate optimization methodology, *Mater. Sci. Eng. C* 49 (2015) 416–421, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.01.013>.
- [36] F. Mohammadi, F. Mohammadi, A. Esrafilii, H.R. Sobhi, M. Behbahani, M. Kermani, E. Asgari, Z.R. Fasih, Evaluation of adsorption and removal of methylparaben from aqueous solutions using amino-functionalized magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent: optimization and modeling by response surface methodology (RSM), *Desalin. Water Treat.* 103 (2018) 248–260, <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.21781>.
- [37] A. Sheikhmohammadi, Z. Dahaghin, S.M. Mohseni, M. Sarkhosh, H. Azarpira, Z. Atafar, M. Abtahi, S. Rezaei, M. Sardar, H. Masoudi, M. Faraji, S. Nazari, R.H. Pouya, M. Almasian, The synthesis and application of the SiO₂@Fe₃O₄@MBT nanocomposite as a new magnetic sorbent for the adsorption of arsenate from aqueous solutions: modeling, optimization, and adsorption studies, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 313–323, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.164>.
- [38] A. Sheikhmohammadi, M. Safari, A. Alinejad, A. Esrafilii, H. Nourmoradi, E. Asgari, The synthesis and application of the Fe₃O₄@SiO₂ nanoparticles functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane as an efficient sorbent for the adsorption of Ethylparaben from wastewater: synthesis, kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019), 103315, 1–9 <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103315>.
- [39] R. Roto, Y. Yusran, A. Kuncaka, Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption, *Appl. Surf. Sci.* 377 (2016) 30–36, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.099>.
- [40] F. Ghorbani, S. Kamari, Core-shell magnetic nanocomposite of Fe₃O₄@NH₂ as an efficient and highly recyclable adsorbent of methyl red dye from aqueous environments, *Environ. Technol. Innov.* 14 (2019), 100333, 1–16 <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100333>.
- [41] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review, *Sustain. Mater. Technol.* 9 (2016) 10–40, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
- [42] J. Wang, S. Zheng, Y. Shao, J. Liu, Z. Xu, D. Zhu, Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal, *J. Colloid Interface Sci.* 349 (2010) 293–299, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.010>.
- [43] L. Sun, S. Hu, H. Sun, H. Guo, H. Zhu, M. Liu, H. Sun, Malachite green adsorption onto Fe₃O₄@SiO₂-NH₂: isotherms, kinetic and process optimization, *RSC Adv.* (2012) 11837–11844.
- [44] M. Hanif, C.G. Hartinger, Anticancer metallodrugs: where is the next cisplatin? *Future Med. Chem.* 10 (2018) 615–617, <https://doi.org/10.4155/fmc-2017-0317>.
- [45] T. Lazarević, A. Rilak, Ž.D. Bugarčić, Platinum, palladium, gold and ruthenium complexes as anticancer agents: current clinical uses, cytotoxicity studies and future perspectives, *Eur. J. Med. Chem.* 142 (2017) 8–31, <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2017.04.007>.
- [46] P. Ferenci, Diagnosis of Wilson disease, *Handbook of Clinical Neurology*, Elsevier 2017, pp. 171–180, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63625-6.00014-8>.
- [47] P.C. Panta, C.P. Bergmann, Obtention by coprecipitation and magnetic characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with surfactants, *Nano Res. Appl.* 1 (2015) 1–4.
- [48] D.K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, M. Muhammed, Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1617–1627, <https://doi.org/10.1021/cm021349j>.

- [49] Z. Lu, J. Dai, X. Song, G. Wang, W. Yang, Facile synthesis of Fe₃O₄/SiO₂ composite nanoparticles from primary silica particles, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 450–456, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.020>.
- [50] D. Dupont, J. Luyten, M. Bloemen, T. Verbiest, K. Binnemans, Acid-stable magnetic core-shell nanoparticles for the separation of rare earths, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 15222–15229, <https://doi.org/10.1021/ie502546c>.
- [51] G.H. Bogush, C.F. Zukoski, Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides, *J. Colloid Interface Sci.* 142 (1991) 1–18, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90029-8](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90029-8).
- [52] Y.A. Barnakov, M.H. Yu, Z. Rosenzweig, Manipulation of the magnetic properties of magnetite–silica nanocomposite materials by controlled stober synthesis, *Langmuir* 21 (2005) 7524–7527, <https://doi.org/10.1021/la0508893>.
- [53] M. Zhu, M.Z. Lerum, W. Chen, How to prepare reproducible, homogeneous, and hydrolytically stable aminosilane-derived layers on silica, *Langmuir* 28 (2012) 416–423, <https://doi.org/10.1021/jl203638g>.
- [54] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Eriandsson, H. Elwing, I. Lundström, Structure of 3-aminopropyl triethoxy silane on silicon oxide, *J. Colloid Interface Sci.* 147 (1991) 103–118, [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90139-Y](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90139-Y).
- [55] A. Bayat, M. Shakerian-Fard, N. Ehyaei, M.M. Hashemi, A magnetic supported iron complex for selective oxidation of sulfides to sulfoxides using 30% hydrogen peroxide at room temperature, *RSC Adv.* 4 (2014) 44274–44281, <https://doi.org/10.1039/C4RA07356H>.
- [56] P. Arévalo-Cid, J. Isasi, F. Martín-Hernández, Comparative study of core-shell nanostructures based on amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ and CoFe₂O₄@SiO₂ nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 766 (2018) 609–618, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.246>.
- [57] H. Ciftci, B. Ersoy, A. Evcin, Synthesis, characterization and Cr(VI) adsorption properties of modified magnetite nanoparticles, *Acta Phys. Pol. A* 132 (2017) 564–569, <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.564>.
- [58] A. Kulpa, J. Ryl, G. Skowierzak, A. Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Comparison of cadmium Cd²⁺ and lead Pb²⁺ binding by Fe₂O₃@SiO₂-EDTA nanoparticles—binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis* 32 (2020) 588–597, <https://doi.org/10.1002/elan.201900616>.
- [59] Y. Liu, R. Fu, Y. Sun, X. Zhou, S.A. Baig, X. Xu, Multifunctional nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-EDTA for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 369 (2016) 267–276, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.043>.
- [60] S. Jin, B.C. Park, W.S. Ham, L. Pan, Y.K. Kim, Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe₃O₄-mesoporous SiO₂ core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 531 (2017) 133–140, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.086>.
- [61] F. Liu, F. Niu, N. Peng, Y. Su, Y. Yang, Synthesis, characterization, and application of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanoparticles, *RSC Adv.* 5 (2015) 18128–18136, <https://doi.org/10.1039/C4RA15968C>.
- [62] Y. Zhu, Y. Fang, S. Kaskel, Folate-conjugated Fe₃O₄@SiO₂ hollow mesoporous spheres for targeted anticancer drug delivery, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 16382–16388, <https://doi.org/10.1021/jp106685q>.
- [63] S. Shi, J. Yang, S. Liang, M. Li, Q. Gan, K. Xiao, J. Hu, Enhanced Cr(VI) removal from acidic solutions using biochar modified by Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ particles, *Sci. Total Environ.* 628–629 (2018) 499–508, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.091>.
- [64] M.E. Khosroshahi, L. Ghazanfari, Synthesis and functionalization of SiO₂ coated Fe₃O₄ nanoparticles with amine groups based on self-assembly, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 1043–1049, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.09.003>.
- [65] P.M. Dietrich, S. Glamsch, C. Ehlert, A. Lippitz, N. Kulak, W.E.S. Unger, Synchrotron-radiation XPS analysis of ultra-thin silane films: specifying the organic silicon, *Appl. Surf. Sci.* 363 (2016) 406–411, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.052>.
- [66] High resolution XPS of organic polymers: the scienta ESCA300 database (Beamson, G.; Briggs, D.), *J. Chem. Educ.* 70 (1993) A25, <https://doi.org/10.1021/ed070pA25.5>.
- [67] S.R. Darmalkolla, H. Tran, A. Gupta, S.B. Rananavare, A method to derivatize surface silanol groups to Si-alkyl groups in carbon-doped silicon oxides, *RSC Adv.* 6 (2016) 93219–93230, <https://doi.org/10.1039/C6RA20355H>.
- [68] A.K. Chauthan, D.K. Aswal, S.P. Koiry, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, C. Stürgers, D. Guerin, S. Lenfant, D. Vuillaume, Self-assembly of the 3-aminopropyltrimethoxysilane multilayers on Si and hysteretic current-voltage characteristics, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 90 (2008) 581–589, <https://doi.org/10.1007/s00339-007-4336-7>.
- [69] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W.E.S. Unger, XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2849–2860, <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.07.029>.
- [70] A. Elhambakhsh, P. Keshavarz, Investigation of carbon dioxide absorption using different functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles, *Energy Fuel* (2020) <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00234>.
- [71] Q. Zhao, Y. Zhu, Z. Sun, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, Combining palladium complex and organic amine on graphene oxide for promoted Tsuji–Trost allylation, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 2609–2616, <https://doi.org/10.1039/C4TA05205F>.
- [72] T.L. Barr, S. Seal, Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 1239–1246, <https://doi.org/10.1116/1.579868>.
- [73] R. Bogdanowicz, M. Sawczak, P. Niedziałkowski, P. Zieba, B. Finke, J. Ryl, J. Karczewski, T. Ossowski, Novel functionalization of boron-doped diamond by microwave pulsed-plasma polymerized allylamine film, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 8014–8025, <https://doi.org/10.1021/jp5003947>.
- [74] P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, P. Zieba, J. Wysocka, J. Ryl, M. Sobaszek, T. Ossowski, Melamine-modified boron-doped diamond towards enhanced detection of adenine, guanine and caffeine, *Electroanalysis* 28 (2016) 211–221, <https://doi.org/10.1002/elan.201500528>.
- [75] F. Mirabella, E. Zaki, F. Ivars-Barcelo, S. Schaueremann, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, CO₂ adsorption on magnetite Fe₃O₄(111), *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 27433–27441, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08240>.
- [76] J. Pavelec, J. Hulva, D. Halwidl, R. Bliem, O. Gamba, Z. Jakub, F. Brunbauer, M. Schmid, U. Diebold, G.S. Parkinson, A multi-technique study of CO₂ adsorption on Fe₃O₄ magnetite, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 014701 (1)–014701 (10), <https://doi.org/10.1063/1.4973241>.
- [77] T. Yang, J. Liu, Y. Wang, X. Wen, B. Shen, Structures and energetics of CO₂ adsorption on the Fe₃O₄ (111) surface, *J. Fuel Chem. Technol.* 46 (2018) 1113–1120, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30044-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30044-6).
- [78] F. Bai, X. Zhang, X. Hou, H. Liu, J. Chen, T. Yang, Individual and simultaneous voltammetric determination of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) applying amino functionalized Fe₃O₄@carbon microspheres modified electrode, *Electroanalysis* 31 (2019) 1448–1457, <https://doi.org/10.1002/elan.201900234>.
- [79] A. Profumo, D. Merli, M. Pesavento, Voltammetric determination of inorganic As(III) and total inorganic As in natural waters, *Anal. Chim. Acta* 539 (2005) 245–250, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.02.062>.
- [80] N. Kataria, V.K. Garg, Green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles loaded sawdust carbon for cadmium (II) removal from water: regeneration and mechanism, *Chemosphere* 208 (2018) 818–828, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.022>.
- [81] W.H.M. Abdelraheem, Z.R. Komy, N.M. Ismail, Electrochemical determination of Cu²⁺ complexation in the extract of *E. crassipes* by anodic stripping voltammetry, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1105–S1110, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.01.019>.
- [82] W. Nowicki, Structural studies of complexation of Cu(II) with aminosilane-modified silica surface in heterogeneous system in a wide range of pH, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 566–572, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.066>.
- [83] S.E. Lehman, I.A. Mudunkotuwa, V.H. Grassian, S.C. Larsen, Nano-bio interactions of porous and nonporous silica nanoparticles of varied surface chemistry: a structural, kinetic, and thermodynamic study of protein adsorption from RPMI culture medium, *Langmuir* 32 (2016) 731–742, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03997>.
- [84] D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang, I. Nurulla, Functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *E-Polymers* 4 (2016) 313–322, <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0043>.
- [85] M. Sun, P. Li, X. Jin, X. Ju, W. Yan, J. Yuan, X. Changrui, Heavy metal adsorption onto graphene oxide, amino group on magnetic nanoadsorbents and application for detection of Pb(II) by strip sensor, *Food Agric. Immunol.* 29 (2018) 1053–1073, <https://doi.org/10.1080/09540105.2018.1509946>.
- [86] J. Zhang, S. Zhai, S. Li, Z. Xiao, Y. Song, Q. An, G. Tian, Pb(II) removal of Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process, *Chem. Eng. J.* 215–216 (2013) 461–471, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.043>.
- [87] X.L. Wu, D. Zhao, S.T. Yang, Impact of solution chemistry conditions on the sorption behavior of Cu(II) on Lin'an montmorillonite, *Desalination* 269 (2011) 84–91, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.046>.
- [88] J. Vuceta, J.J. Morgan, Hydrolysis of Cu(II)1, *Limnol. Oceanogr.* 22 (1977) 742–746, <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.4.0742>.

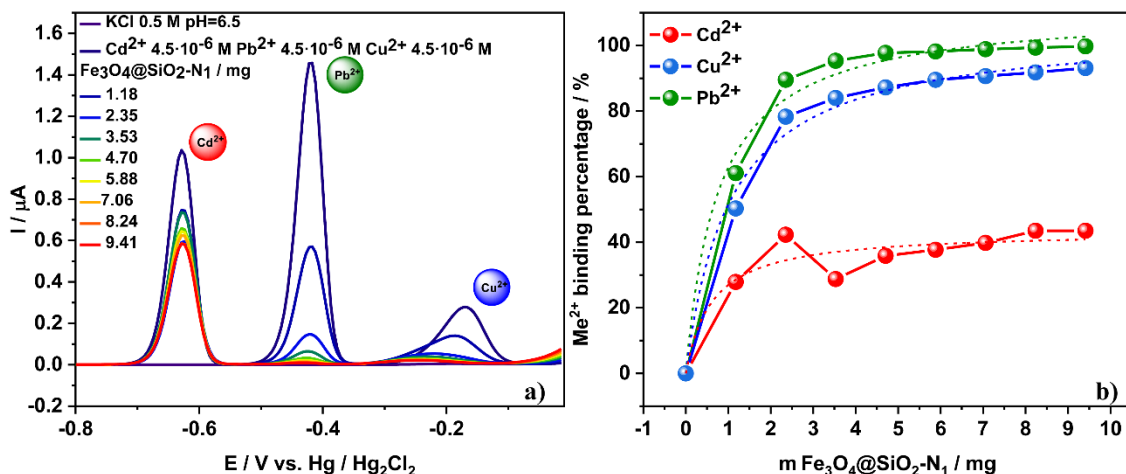


Fig. 6. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM) and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₁ nanoparticles.

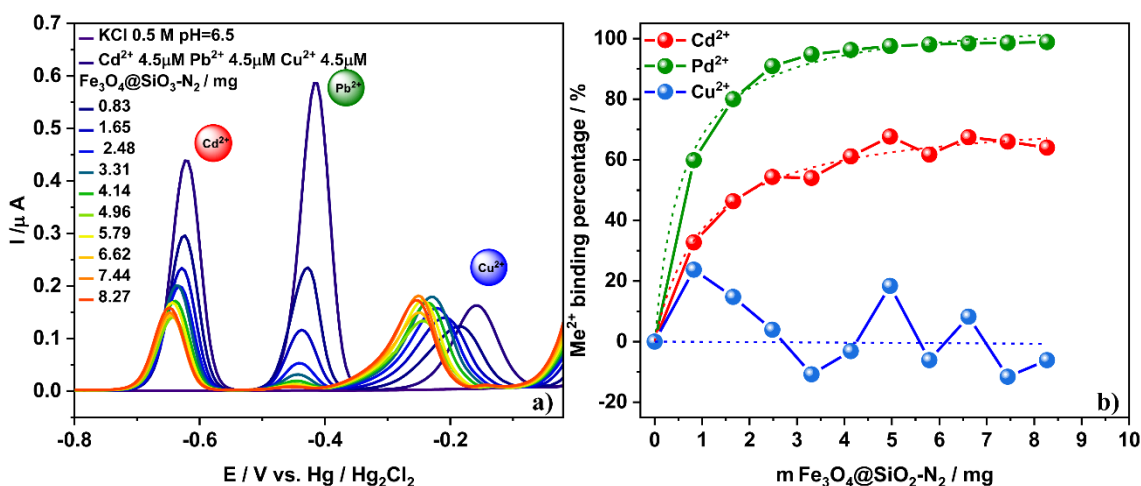


Fig. 7. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM), and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₂ nanoparticles.

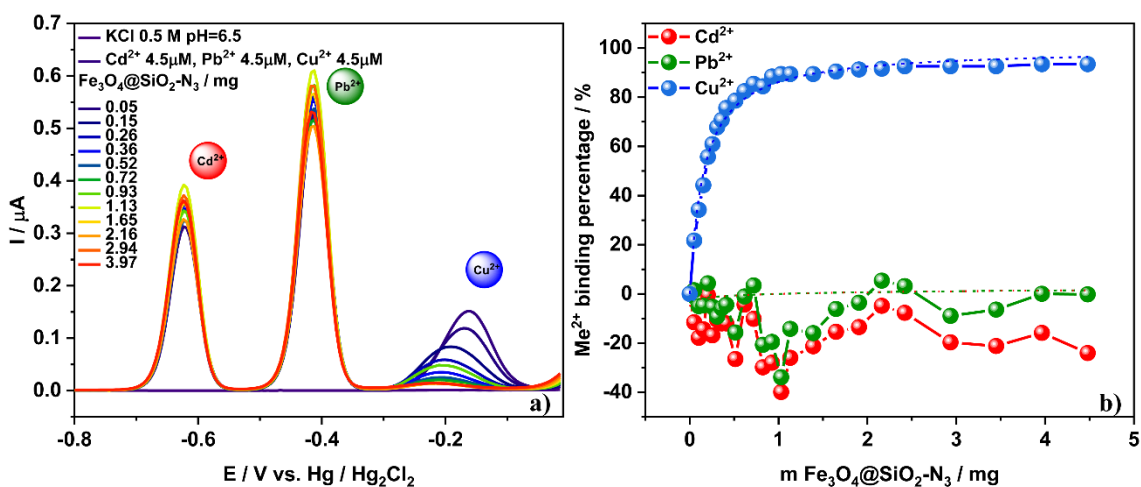


Fig. 8. a) Anodic stripping voltammograms and b) percentage of Cd²⁺ (4.5 μM), Pb²⁺ (4.5 μM), and Cu²⁺ (4.5 μM) binding by Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles.

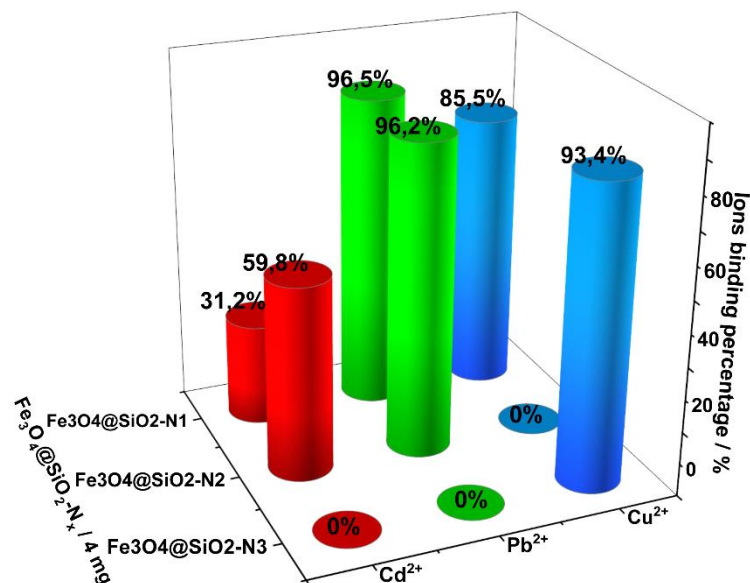


Fig. 9. Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions binding percentage for Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ and Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles.

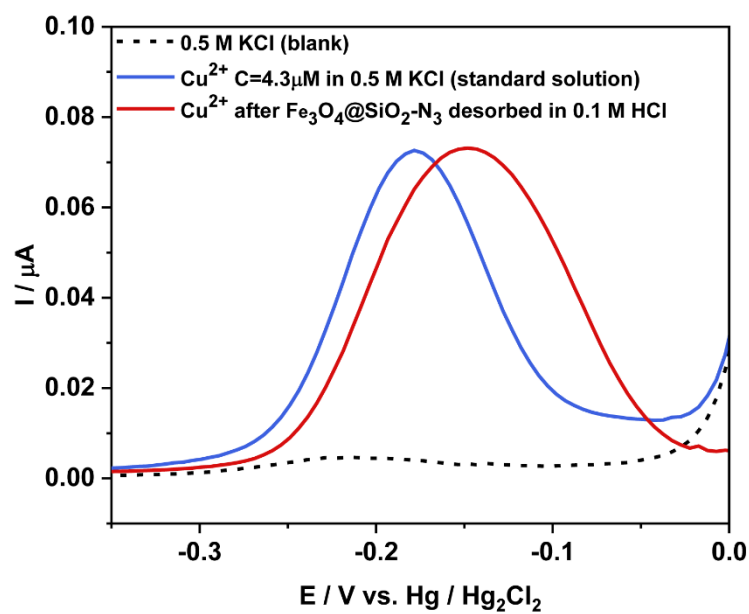


Fig. 11. Comparison of anodic stripping voltammograms of 0.5 M KCl electrolyte (blank), Cu²⁺ standard solution C = 4.3 μM, Cu²⁺ after Fe₃O₄@SiO₂-N₃ nanoparticles regeneration.

3. Załącznik 3

Journal of Molecular Liquids 368 (2022) 120710



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}

Amanda Kulpa-Koterwa^a, Jacek Ryl^b, Karolina Górnicka^c, Paweł Niedziałkowski^{a,*}^a Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Poland^b Division of Electrochemistry and Surface Physical Chemistry, Institute of Nanotechnology and Materials Engineering and Advanced Materials Center, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland^c Faculty of Applied Physics and Mathematics, Advanced Materials Center, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 August 2022

Revised 26 October 2022

Accepted 28 October 2022

Available online 7 November 2022

Keywords:

Functionalised Fe_3O_4 nanoparticles

Stripping voltammetry

 Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions binding

Nanoadsorbent

1,4,7,10-tetraazacyclododecane

Heavy metal ions removal

ABSTRACT

Magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ nanoparticles were prepared and used as adsorbent for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solution removal process controlled with differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) and hanging mercury drop electrode (HDME). Nanomaterial was synthesised in three-step process co-precipitation of Fe_3O_4 core, coating with silane and N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraaza cyclododecane-1-carboxamide silane functionalisation. The effectiveness of each step of the synthesis was confirmed using scanning electron microscopy (SEM), high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), powder X-ray diffraction (pXRD) and fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) techniques. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ nanoparticles were employed for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions elimination from individual and mixed solutions by carrying out titration with a suspension of nanocomposites. The binding level for all ions both in the individual solutions and in the mixture was very similar at high levels. For Cd^{2+} and Cu^{2+} ions sorption efficiency level was from 83% to 89%, while for Pb^{2+} ions it was slightly lower at the level over 73%. In all cases, the equilibrium adsorption capacity parameter was over 1 mg/g and reached definitely higher values for individual ions solutions. The research results revealed that $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ nanoparticles can be a promising adsorbent for magnetic heavy metal ions water treatment agents.

© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Over the last few decades, a significant increase has been observed in environmental pollution with heavy metal ions, which is a problem all over the world [1]. The increasing heavy metal ions concentration is generated mainly by technological and operational activities, production processes such as refining, power plants and combined heat and power plants, steel mills, coal and waste combustion, the chemical industry, the use of fertilisers and pesticides, and transport [2]. The presence of heavy metal ions in the environment constitutes a threat due to the possibility of their migration along the rungs of the trophic chain from soil, air, surface waters to plants, animals and in consequence to humans. Exposure to con-

tinuously increasing heavy metal ions concentrations lowers the action of biological barriers, which has a negative impact on human health due to their low biodegradability, bioaccumulation tendency, potential carcinogenic effect and mutagenicity [3]. Due to the danger posed by heavy metal ions environment contamination, the recycling of them from aquatic environments has become a very important area of scientific research and industry.

Until now, many methods of metal ions remediation from the environment have been used [4,5], particularly methods such as membrane filtration [6], osmosis [7], ion exchange [8], extraction with ionic liquids [9], photocatalysts [10], clays/layered double hydroxides [11], bioremediation [12], biomass and biosorption [13] phytoremediation [14], precipitation and coagulation [15,16] or electrocoagulation [17]. The conventional wastewater treatment technologies involving physical, chemical, and biological methods have their advantages but also disadvantages such as high costs,

* Corresponding author.

E-mail address: pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl (P. Niedziałkowski).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120710>

0167-7322/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

complex working operation, secondary pollutants production, low selectivity and many others [18]. To overcome these challenges, researchers used adsorption process as an alternative due to its wide working potentials, low price, simplicity in use, process efficiency, selectivity, capacity for material regeneration and pollutants trace concentration removal [19,20]. A wide range of materials have found application as heavy metal ions adsorbents e.g., chitosan and its functionalised forms [21], aerogels and their derivatives [22], based on cellulose [23], metal organic frameworks [24], carbon-based materials [25], polymers [26], dendrimers [27] and many others [28–31]. However, among many research groups, various nanoscale adsorbents became very popular due to their high surface area, high mobility in solution, reactivity, good adsorption capacity and in consequence efficiency [32]. A series of nanoparticles and their modification were investigated as heavy metal adsorbents but, in recent years, a particular interest was attached to nanoparticles with magnetic properties, especially magnetite Fe_3O_4 [33,34]. Magnetite nanoparticles occupy a special importance due to the possibility of easy and quick isolation with the use of an external magnetic field [35]. Furthermore, creating core-shell type structures with silica $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ provides a good basis for further functionalisation thus for obtaining a material with wide applicability and selectivity [36–38]. There are known plenty of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ modified structures for heavy metal ions adsorption, however, the search for new and selective composites is still topical [39–41]. So far, there is lack of knowledge about crown ethers usage as surface nanocomposites modifiers. Qin et al. designed and synthesised silica gel bound di(aminobenzo)-18-crown-6(SGN18) for zirconium and hafnium adsorption [42]. Aza-crown ethers and derivatives in their heyday were widely used as complexation agents of metal ions in wide range of applications [43,44]. One of the well-known and widely used agent as a metal ions complexation was 1,4,7,10-tetraazacyclododecane [45–49].

In view of the fact that previously the authors used $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ nanoparticles containing nitrogen atoms in the outer chain as heavy metal ion adsorbent [50,51], they now decided to combine the excellent complexing properties of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane and the possibility of pollutants magnetic isolation. In this work, magnetic core-shell nanoparticles functionalised with 1,4,7,10-tetraazacyclododecane $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen were designed, synthesised and used as heavy metal Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions adsorbent for the first time. The newly obtained nanomaterial was characterised at every stage of synthesis using SEM, FT-IR, pXRD and (XPS) methods. Furthermore, the ions binding kinetics studies was performed and the binding capacity of nanoparticles was investigated using the differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) method coupled with hanging mercury drop electrode (HDM) electrode. It is worth mentioning that the application of electrochemical detection skips conventional techniques' limitations in heavy metal detection and offers the same sensitivity with a lower cost, less complex operational procedures and fast on-site detection [52].

2. Experimental

2.1. Reagents

All analytical grade reagents were purchased from the indicated suppliers and used without further purification. All inorganic salts – ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ferrous chloride tetrahydrate ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), potassium chloride KCl (99.9%), cadmium nitrate tetrahydrate $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%), lead nitrate Pb

$(\text{NO}_3)_2$, and copper nitrate trihydrate $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) – were purchased from POCh (Poland). The organic solvents, ammonia (25%), tetraethylorthosilicate (98%) (TEOS), triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane were purchased from Sigma-Aldrich (Poland). 1,4,7,10-tetraazacyclododecane was bought from Strem Chemicals. Aqueous solutions were prepared using ultra-pure deionised water.

2.2. Synthesis of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanostructures

New functionalised nanocomposites were obtained in the three-steps synthesis process (see Fig.1). In the first stage, a magnetic Fe_3O_4 core was received by the co-precipitation method. The mixture of Fe^{2+} ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and Fe^{3+} ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) in aqueous solution using a three-neck flask was stirred under nitrogen conditions. Then the 25% ammonia solution was dripped into the reaction until the pH reached 11. Then the reaction mixture was heated to 60 °C for 3 h to complete precipitation of the magnetite. The obtained nanoparticles were separated by a magnet and washed with distilled water several times.

The second stage of the synthesis involved the nanomagnetite coating with silica forming $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$, which was used for further modification. 16 g of Fe_3O_4 nanoparticles obtained in the previous stage was dispersed in a mixture of 240 mL EtOH and 60 mL H_2O . Then 3 mL of TEOS was added into reaction and the reaction was heated overnight to 50 °C. After this time, the obtained nanoparticles were magnetically collected and washed with distilled water several times.

In next stage of synthesis it was necessary to synthesise a modifier of the obtained nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ due to the fact that the silane derivatives containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane are not a commercially available.

The reaction of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane with triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane was performed according to the modified procedure described previously [53] to obtain N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide.

To the solution of 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (4.179 g, 24,256 mmol) dissolved in 200 mL dichloromethane 6 mL of triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (24,256 mmol) was dropwise added and the reaction was carried out overnight at 40 °C under a reflux condenser. Then the solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained colourless oil was dried in a vacuum desiccator over P_2O_5 to obtain 2.159 g of colourless solid with a yield of 21.33%.

MALDI-TOF MS: m/z 419,29 [M + H]⁺, (MW = 420,31).

IR (KBr) (cm^{-1}): 3291, 2972, 2926, 2886, 2735, 1627, 1536, 1478, 1444, 1391, 1365, 1254, 1189, 1165, 1103, 1078, 955, 784.

¹H NMR (CDCl_3): 0.538–0.572 (t, 2H, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-}$, $J_1 = 7$ Hz; $J_1 = 10,0$ Hz; $J_2 = 8,5$ Hz); 1.135–1.165 (dt, 9H, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-}$, $J_1 = 1$ Hz; $J_1 = 1,5$ Hz; $J_1 = J_2 = 7,0$ Hz); 1.479–1.623 (m, 2H, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-}$); 2.564–3.652 (m, 18H, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-}$); 3.734–3.754 (q, 6H, $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{SiO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-HN-}$, $J_1 = 3$ Hz; $J_1 = 4$ Hz; $J_3 = J_4 = 3,0$ Hz);

The third stage consisted of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ modification to obtain $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen. 1.593 g of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ was added to a solution of (3.324 g, 7,928 mmol) N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide dissolved in 150 mL toluene. Then the reaction mixture was stirred for 12 h at 120 °C. After cooling to room temperature the obtained product was magnetically collected and washed several times with toluene and then with methanol. The resulting product was air-dried.

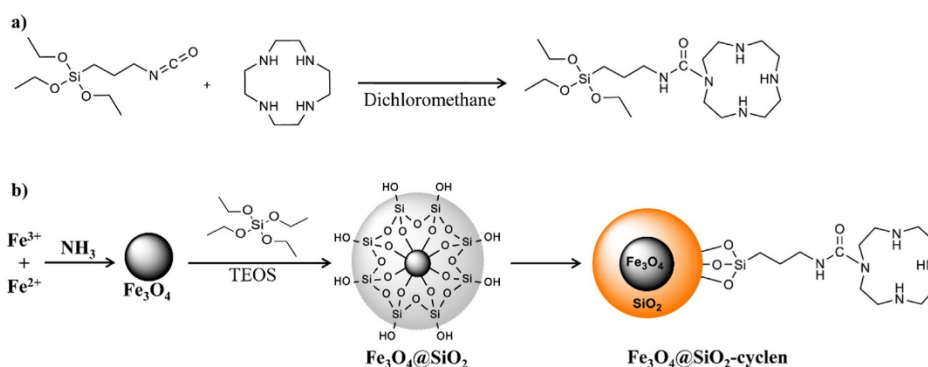


Fig. 1. Scheme of a) nanoparticles modifier N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide and b) functionalised Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanocomposite synthesis.

2.3. The Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions removal experiments from aqueous solutions by Fe₃O₄@SiO₂-cyclen binding

The removal experiments of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions from aqueous solutions were performed by titration with Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles. The ions-binding abilities of Fe₃O₄@SiO₂-cyclen were studied in the solutions containing both individual ion or the mixture of Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ ions in concentration level 4.5·10⁻⁶ M. Before starting (DPASV) measurement a 0.25 mg of Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles was added into ion solution at each titration step and then mixed for 20 min. All measurements were performed in 0.5 M KCl pH 6.00.

2.4. Methods

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) spectra were obtained were recorded on a Perkin Elmer Spectrum™ 3 FT-IR spectrometer with the KBr pellet technique.

Maldi-Tof mass spectra was performed on autoflex max Brucker using α-cyano-4-hydroxycinnamic acid (CCA) as a matrix.

¹H NMR spectra were recorded in CDCl₃ on a Bruker Advance III 500 MHz, where tetramethylsilane (TMS) was used as the internal standard. The chemical shifts are reported in ppm, while the signal patterns are given as follows: triplet (t), doublet of triplets (dt), quartet (q) and multiplet (m).

The scanning electron microscopy (SEM) images were captured with an FEI Quanta 250 FEG (ThermoFisher Scientific) microscope, equipped with a Schottky field emission gun. The microscope was operating at 20 kV accelerating voltage in high vacuum mode.

High-resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis was carried out using Escalab 250Xi multispectroscopie (ThermoFisher Scientific). The spectroscope is equipped with an AlKα x-ray source; the pass energy through the hemispherical analyser was 20 eV. The measurement was assisted with low-energy electron and low-energy Ar⁺ ion bombardment for charge compensation. The measurements were carried out in C 1 s, Fe 2p, Si 2p and N 1 s core-level binding energy range, where the adventitious C 1 s spectra (284.6 eV) was used for final peak calibration. Peak deconvolution was performed using Avantage v5.9921 (ThermoFisher Scientific).

The crystalline phases and crystallite size were determined by room-temperature powder x-ray diffraction (pXRD). The pXRD patterns were collected on D2 Phaser (Bruker) diffractometer, using CuKα radiation (λ = 1.54056 Å) with a scanning angle 2θ = 5–90° and a step size 0.01°. LeBail refinement of the pXRD pattern

was performed to determine the lattice parameters, using the DIF-FRAC.SUITE TOPAS.

All differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) measurements were performed using an Autolab potentiostat/galvanostat (PGSTAT-128N, Metrohm), equipped with NOVA 2.1.4 software. Three electrode Teflon electrochemical cell was used in all experiments to avoid metal ions sorption on the glass surface. A Static Drop Mercury Electrode (SDME) 663 VA Stand Metrohm was used as a working electrode. The reference electrode was calomel electrode Hg|Hg₂Cl₂|KCl_(saturated) and platinum wire (Pt) were used as the counter electrode.

The detection of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ by DPASV method was performed using the following conditions: deposition time 90 s, deposition potential –0.9 V, modulation amplitude 0.05 V, modulation time 0.07 s, interval time 1.85 s, and step potential 0.003 V. The simultaneous Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions was performed in a potential range of –0.8 V to –0.04 V, while the individual detection of ions was performed in potential range of –0.8 V to –0.5 V, –0.6 V to –0.3 V and –0.4 V to –0.04 V for Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ detection, respectively.

The metal ions solutions were prepared in the supporting electrolyte, which was potassium chloride KCl 0.5 M, pH 6.0. The Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles suspension in supporting electrolyte solution before each measurement was freshly prepared by using ultrasonic bath for 30 min.

3. Results and discussion

3.1. XPS and SEM analysis

The high-resolution XPS analysis was performed to evaluate the efficiency of consecutive Fe₃O₄ nanoparticles functionalisation steps. The XPS spectra of each studied sample are presented in Fig. 2.

Fig. 2A shows iron chemistry. The spectra obtained for the Fe₃O₄ sample may be deconvoluted into two Fe 2p_{3/2} features, peaking at 708.6 and 710.8 eV, which is characteristic of Fe²⁺ and Fe³⁺ in Fe₃O₄, respectively [54]. The calculated Fe²⁺:Fe³⁺ ratio is 2:1. Importantly, upon the formation of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell structure, the peak position as well as the Fe²⁺:Fe³⁺ ratio remains unchanged, testifying to unchanged iron chemistry and structure within the nanoparticles. Nevertheless, the Fe 2p spectra intensity weakens upon the NP coverage with an SiO₂ shell, and eventually becomes indistinguishable for Fe₃O₄@SiO₂-cyclen, due to the limited depth of the XPS signal origin (approx. 3–5 nm).

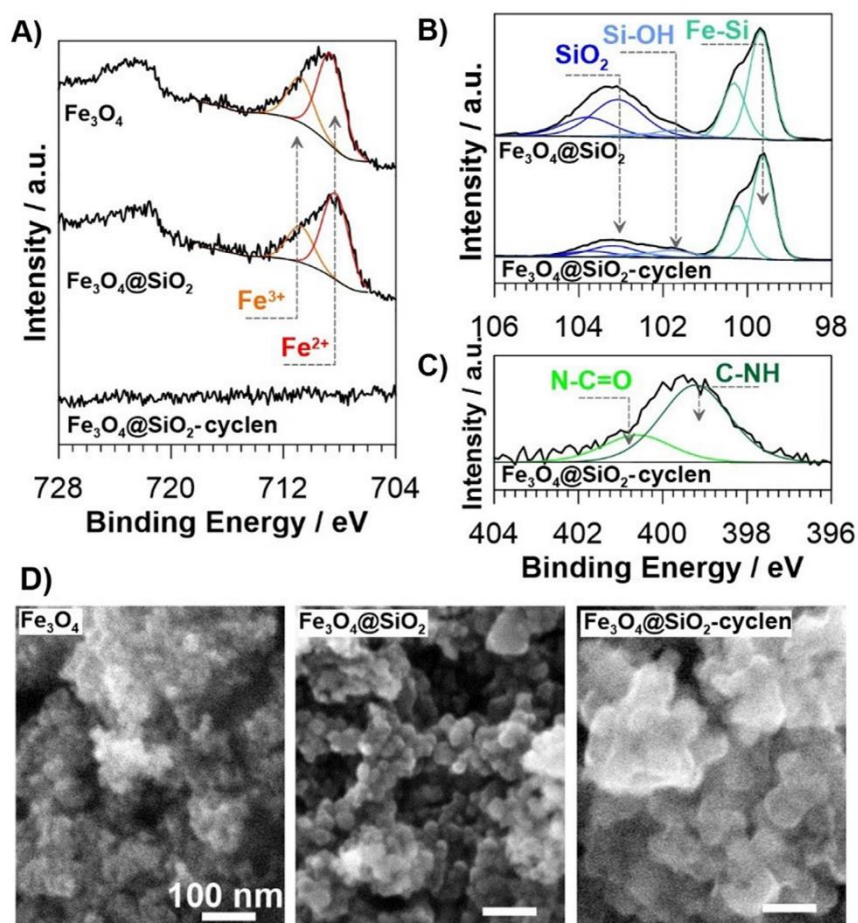


Fig. 2. High-resolution XPS analysis of the studied Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen samples in the binding energy range of: A) Fe 2p, B) Si 2p and C) N 1s peak with spectral deconvolution. D) SEM micrographs of studied materials. The scale bar marks 100 nm.

The Si 2p spectra shows more complex character, with not less than three deconvolution peak doublets to be distinguished in Fig. 2B. The characteristic component at 103.2 eV is attributed to SiO_2 while the second, smaller component negatively shifted at 0.9 eV may correspond to Si-OH bonds [55]. The third, notable component with Si $2p_{3/2}$ at 99.8 eV may have multiple origins, including Si-Fe bonds [56] or even Si-C bonds [57]. Adventitious carbon contribution in $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ NP powder is a relevant source for Si-C. After further modification with N-(3-(triethoxysilyl)pro

pyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide the share of 99.8 eV feature rises by 35%. This modification is assisted with two time decreases of the SiO_2 share, again due to the restricted depth of the XPS analysis. The detailed information are presented in Table 1.

While the N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide compounds do not introduce C 1s features that can be easily differentiated from the surface-adsorbed adventitious carbon under air exposure, the successful

Table 1
The chemical composition (in at.%) using XPS analysis by peak deconvolution.

Sample	Fe 2p		Si 2p			N 1s	
	Fe^{2+}	Fe^{3+}	SiO_2	Si-OH	Si-(Fe/C)	NH-C	NC = O
BE / eV	708.6	710.8	103.2	102.3	99.8	399.3	400.6
Fe_3O_4	67.1	32.9	-	-	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	1.3	0.6	40.2	6.9	50.0	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen	-	-	16.4	9.7	67.4	4.8	1.7

$\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen synthesis may be confirmed tracking N 1 s spectral shape. As seen in Fig. 2C this peak was deconvoluted using two separate components. The first, and more notable, at 399.3 eV is characteristic of NH-C bonds [58], while the latter, at 400.6 eV, was assigned to NC = O [59].

The morphology of each studied nanomaterial was revealed by SEM micrographs as seen in Fig. 2D. The size of the Fe_3O_4 nanoparticles is below 20 nm, thus making it impossible for accurate estimation. Such small particle size is reported as sufficient to achieve superparamagnetism in Fe_3O_4 NPs [60]. Further encapsulation in SiO_2 by TEOS allows for full NP contours to be recognised and increasing the average size to approx. 34 ± 5 nm. This result suggests the SiO_2 thickness to exceed 5 nm, testifying for nearly the entire removal of the high resolution Fe 2p signal. The final functionalisation notably enlarges the $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen dimensions, which now reach 50 to as much as 100 nm. The less regular size introduced by Sil- Prop- cyclen is the probable explanation behind a significant share of Si still to be recognised by XPS.

3.2. pXRD analysis

The pXRD analysis was used to investigate the crystallinity nature, and size of crystallites of bare Fe_3O_4 nanoparticles and after each functionalisation steps. The XRD patterns of a) bare Fe_3O_4 , b) silica-coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, and c) functionalised $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -

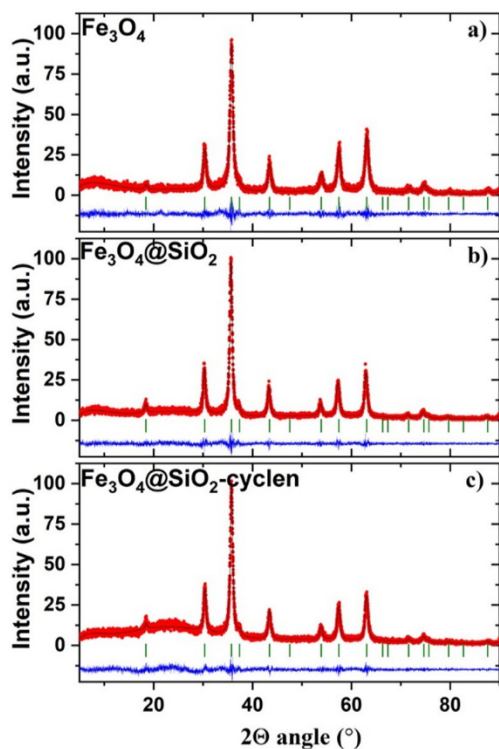


Fig. 3. Powder x-ray diffraction pattern (pXRD) (red points) together with the LeBail refinement profile (solid black line) for a) bare Fe_3O_4 , b) silica coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ and c) functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen. The green vertical bars indicate the expected Bragg peak positions for Fe_3O_4 (JCPDS card PDF 00-065-0731).

cyclen nanoparticles together with the LeBail refinement (solid red line) are presented in Fig. 3. A difference plot (between experimental and fitted data) and the Bragg positions are also shown in Fig. 3.

Our pXRD analysis confirms that for each studied sample all the diffraction peaks correspond to the cubic crystal structure (space group $Fd-3 m$, no. 227). Estimated lattice parameters for the Fe_3O_4 phase do not differ much and are $a = 8.329(1)$ Å for bare Fe_3O_4 , $a = 8.3521(6)$ Å for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, and $a = 8.3462(6)$ Å for $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen nanoparticles. The average crystallite size of the Fe_3O_4 phase was estimated from the Scherrer formula based on the line broadening at half the maximum intensity of the reflection (220). The estimated crystallite sizes are 14, 19 and 18 nm for Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, and $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen samples, respectively. The obtained results are in agreement with SEM micrographs.

3.3. FT-IR spectroscopy analysis

FT-IR analysis was performed to identify the appropriate functional groups present in the Fe_3O_4 nanoparticles at each functionalisation steps.

The Fe_3O_4 spectrum (Fig. 4 a) shows strong stretching vibration Fe–O band at 576 cm^{-1} typical for iron oxide [61]. Also observed was the reduction in the Fe–O band intensity for coated nanoparticles with silica and functional group. The band intensity decrease confirms the success in the surface functionalisation process [50]. After silica coating of nanomagnetite the intense Si–O band appeared at 1077 cm^{-1} . It is associated with stretching vibrations of Si–O–Si and O–Si–O on the surface of the magnetic core at 968 cm^{-1} and 1077 cm^{-1} , respectively [62,63]. The broad strong band at 3433 cm^{-1} is related to the overlapping of O–H stretching bond, which proves hydroxyl groups formation on the magnetite surface [64]. Fig. 4 b blue line shows spectra for nanoparticles modifier N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide for comparison. A 780 cm^{-1} weak band and a two headed band about 1536 cm^{-1} and 1624 cm^{-1} characteristic for N–H vibrations are observed. Furthermore, there are bands that appeared at 1359 cm^{-1} and about 2900 cm^{-1} corresponding to C–N and N–H stretching vibrations, respectively. The same characteristic bands for the spectrum for the functionalised nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen (Fig. 4 b orange line) are observed, which proves the success of the nanomaterials synthesis process. In addition, there is a bandwidth extension at 3283 cm^{-1} which probably corresponds to overlapping O–H and N–H bands. On the basis of SEM, XPS and FT-IR analysis it can be concluded that the functionalised core-shell nanoparticles formation was conducted successfully.

3.4. Electrochemical analysis

In this work, the independent and simultaneous determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions was performed under optimised experimental conditions using the DPASV method and HDM electrode. 1,4,7,10-tetraazacyclododecane functionalised magnetite nanoparticles $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen were investigated as a new heavy metal ions adsorbent. To examine the ions-binding abilities of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ -cyclen, a series of measurements were performed in the solutions containing Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions in concentration level $4.5 \cdot 10^{-6}$ M. All electrochemical experiments were performed in 0.5 M KCl pH 6.00. The pH was adjusted to avoid the formation of other metal ion species, mainly hydroxides, in the solution aside from the free ion [65–67]. The selection of pH and an influence of electrolyte was previously described by the authors in review paper [68]. There was three well-defined peaks observed at anodic stripping voltammograms at -0.65 V , -0.44 V and -0.20 V confirming the presence of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ion, respectively. Current

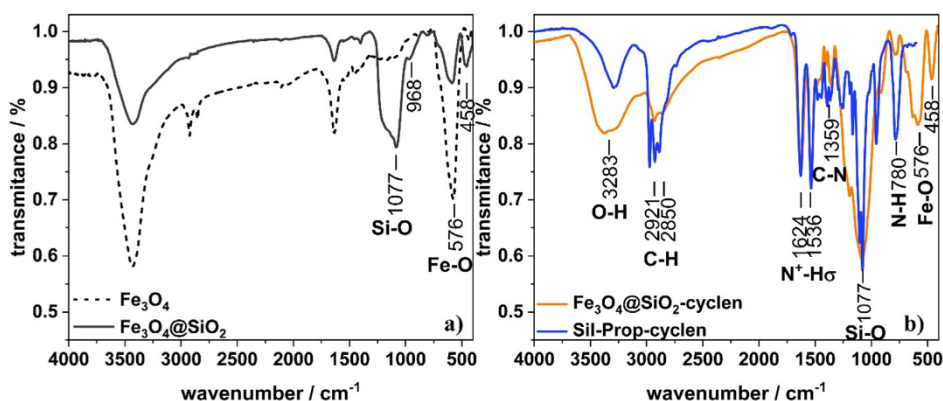


Fig. 4. FT-IR spectra for a) bare Fe_3O_4 , silica coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ and b) functionalised $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles, modifier silane N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide (Sil-Prop-cyclen).

intensities were multiplied by the dilution factor expressed by the equation (1):

$$DF = \frac{V_0 + V_s}{V_0} \quad (1)$$

where V_0 is initial volume and V_s is the volume of added nanoparticles suspension in a particular portion.

3.4.1. Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen - kinetics examination

First, kinetic studies were performed to determine the effectual time to establish the equilibrium in the solution after adding the nanoparticles portion. All voltammograms were recorded immediately after adding 1 mg of $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles to the ion solution and after every 5 min of having mixed the solution. In the graph is shown the actual time that the nanoparticles stayed in the solution due to the length of the DPASV measurement (Fig. 5).

After adding one portion of nanoparticles to the ion solution, a decrease in the peak intensity in the case of only the Cu^{2+} ion was observed. It can be stated that the addition 1 mg of nanoparticles

does not affect Cd^{2+} and Pb^{2+} ions binding. It can be assumed that the slight peaks intensity changes are within the limit of the measurement error. On the basis of the experiment it can be concluded that the equilibrium in the solution is established no more than 15 min after adding the portion of nanoparticles. A different phenomenon is observed in the case of an experiment in independent Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ion solutions (Figure S1, in the Supporting Information file). In such a case, one observes a decrease in the peaks intensity over time for both the Cd^{2+} and Cu^{2+} ion after adding 0.5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles. Functionalised nanomagnetite show no tendency to Pb^{2+} ions binding and it is certainly not influenced by the time of their presence in the solution. It can be assumed that in the case of Cd^{2+} and Cu^{2+} ions the equilibrium in the solution is established after about 50 min after adding the nanoparticles. After analysing the kinetics of ion binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles, both in individual ion solutions and simultaneous analysis, it was found that the optimal time for adding the nanoparticles portion to the solution to the measurement is 20 min after mixing. Also, the conducted kinetics experiment suggests that the ion binding level may be influenced by the amount

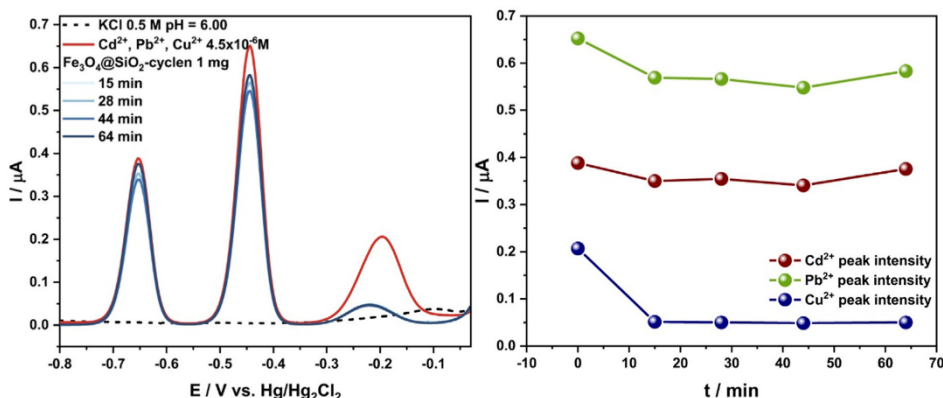


Fig. 5. Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms for examination of Kinetics Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{M}$) ions binding – changes of peak intensities over time after addition of 1 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles.

of added nanoparticles. Consequently, the observed dependencies lead to the study of the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen nanoparticles binding capacity by titration of the Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions solution.

3.4.2. Determination of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen binding ability in Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions solutions

In order to determine the ion Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} binding capacity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen nanoparticles, both in individual solutions and in the mixture, titration with nanoparticles was performed. Used as the measurement analytical method was a

two-stage DPASV analysis involving pre-concentration and metal ions stripping. In the first stage, the negative potential of -0.9 V was applied to Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions electrodeposition on the working electrode. Subsequently, the faradic current obtained by oxidation was recorded during the potential sweep toward the positive potential direction from -0.8 V to -0.5 V, from -0.6 V to -0.3 V, from -0.4 V to -0.04 V and from -0.8 V to 0.0 V, for Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and simultaneous ions detection, respectively. A 0.25 mg portion of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen nanoparticles was added into ion solution at each titration step and mixed for 20 min before

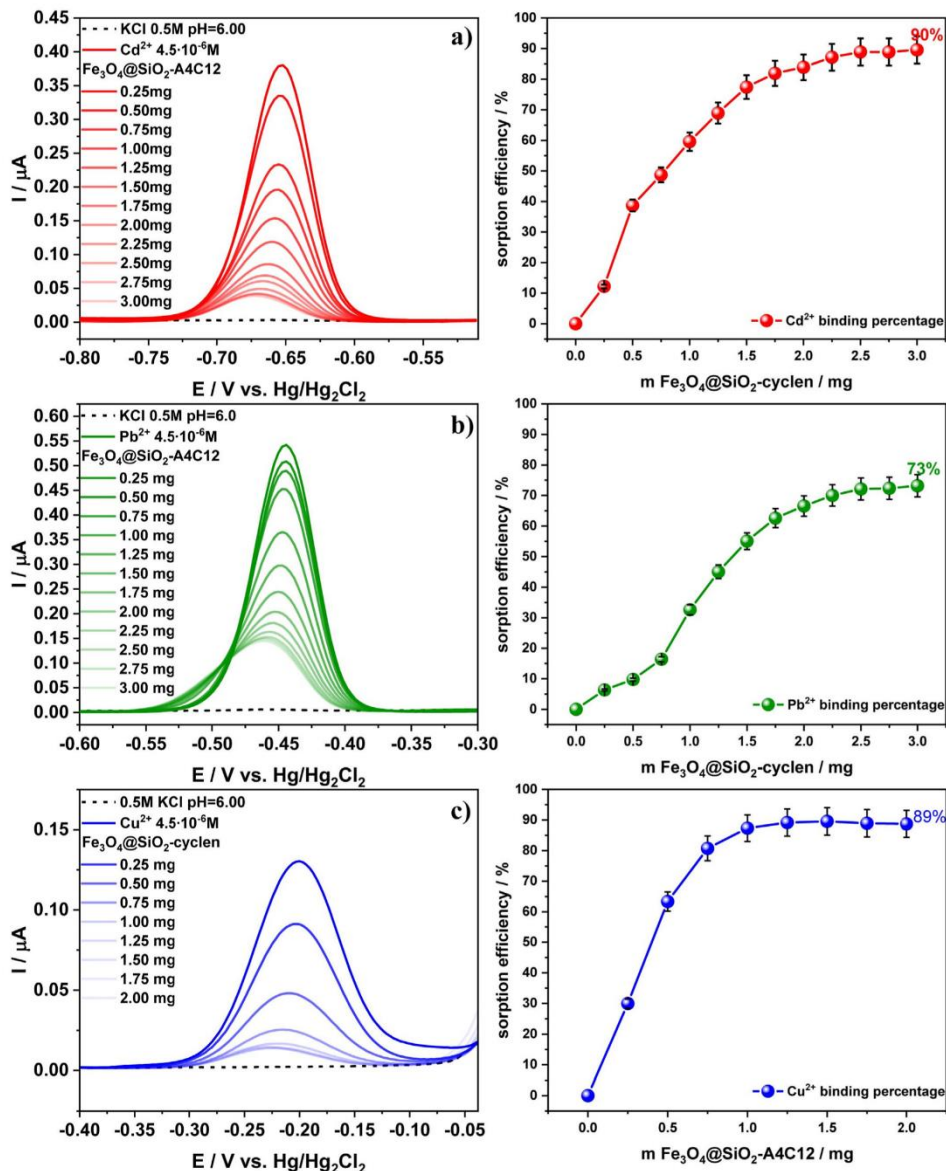


Fig. 6. Individual differential pulse anodic stripping voltammograms and calculated sorption efficiency for a) Cd^{2+} , b) Pb^{2+} and c) Cu^{2+} ions binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen nanoparticles.

starting the DPASV measurement. The mixing time was determined by the equilibrium establishment experiment in time. Peaks intensity changes during the addition of further nanoparticles portions were recalculated into sorption efficiency R_s (%) at every measuring step based on the formula (2) [69]:

$$R_s = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

where C_0 (mg/L) is initial ion Me^{2+} concentration in the solution, C_f (C_c) (mg/L) is the final ion concentration remaining in the solution [69].

Fig. 6 shows an individual Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions titration using $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles in portion of 0.25 mg added in every titration step. Fig. 6 a) shows Cd^{2+} ions binding capacity. While adding successive nanoparticles portions, the peak intensity decreases, thus the sorption efficiency increases. After adding about 2–2.5 mg of nanoparticles, the equilibrium is established and the next portions do not affect the peak intensity reduction. The sorption effectiveness reaches about 90% and remains at this level despite nanoparticles excess. A very similar phenomenon was observed during the titration of the Pb^{2+} ion (Fig. 6b). Initially, the peak intensity decreases with each subsequent $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticle portion so that after the addition of about 2–2.5 mg of nanoparticles, it reaches equilibrium. The titration ending determines the Pb^{2+} ion sorption efficiency at a level of 73%. The $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles behaviour was very different in the Cu^{2+} solution. Similar as in the case of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions titrations, a decrease in peak intensity during titration was observed. However, a much smaller amount of nanoparticles was needed to establish equilibrium in the solution. An equilibrium establishing was observed after the addition of about 1 mg of nanoparticles. The addition of excess nanoparticles did not increase the sorption efficiency, and its level reached about 89%.

Afterwards, to compare, all three ions were titrated simultaneously by $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles starting with 0.25 mg for the first portion and 0.5 mg in the final steps (Fig. 7).

In the initial titration steps, only a decrease in the intensity of the Cu^{2+} peak was observed. After adding about 1–1.5 mg of nanoparticles, the percentage of Cu^{2+} binding remained unchanged at a level of 83%. Then, after the Cu^{2+} binding equilibrium establishing, changes in the intensity of the Cd^{2+} and Pb^{2+} peaks were observed. As more $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen portions are added, the intensity of the Cd^{2+}

Table 2
Sorption efficiency parameters for individual and simultaneous Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} ions binding by $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles.

	Individual R_s	Simultaneous R_s
Cd^{2+}	89.55%	88.37%
Pb^{2+}	73.20%	78.85%
Cu^{2+}	88.75%	83.08%

and Pb^{2+} peaks was reduced and the binding efficiency increased. The Pb^{2+} binding equilibrium was established after adding about 3–3.5 mg of nanoparticles to the ions solution and the sorption efficiency reached 79%. As the last equilibrium was Cd^{2+} binding established after the addition stage of ion binding remains at a comparable level, however, it requires different amount of nanoparticles.

The exact calculated sorption efficiency parameters for individual (from Fig. 6) and simultaneous (from Fig. 7) is presented in Table 2. The sorption efficiency R_s calculated on the basis of the conducted DPASV experiments show that for Cd^{2+} this ion was detected at similar levels of 89–88% regardless as an individual ion in solution or in a mixture of studied ions. In the case of Pb^{2+} , the sorption level was higher for the simultaneous solution, while for Cu^{2+} sorption value was higher in the single-component. Nevertheless, the sorption efficiency are at very high levels for all analysed solutions, which confirms high efficiency of ions binding by $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles.

3.4.3. Magnetic separation of adsorbed Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+}

Finally, the separation effectiveness of nanoparticles with adsorbed heavy metal ions by external magnetic field was investigated. First, the necessary amount of nanoparticles to bind Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions solution was added to them. After that, the reduction in the metal ions peaks intensity at the DPASV voltammograms was observed (from blue line to yellow line). Then the nanoparticles contained in the solution were isolated with the use of a magnet and the solution was separated and subjected to DPASV measurement. The obtained voltammogram, apart from slightly negatively shifted potentials, shows no deviation from that obtained directly after the adsorption process. This phenomenon indicates the separation of all bound ions along with the nanoparticles from the solution (Fig. 8).

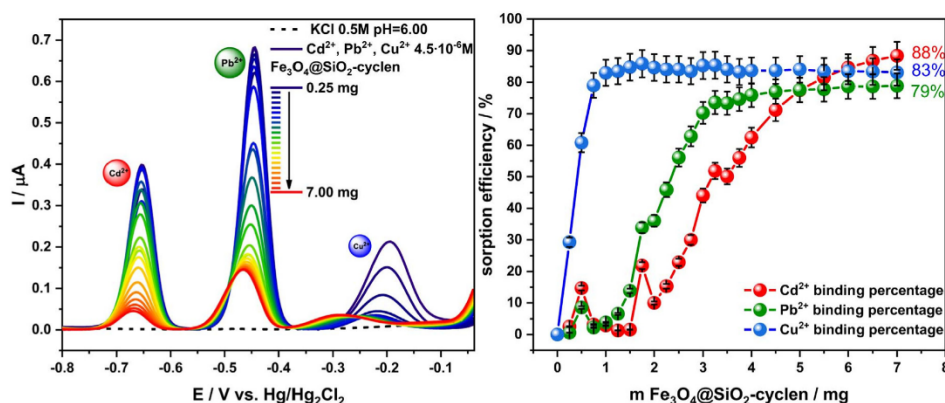


Fig. 7. Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms and calculated sorption efficiency for Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions binding by $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles.

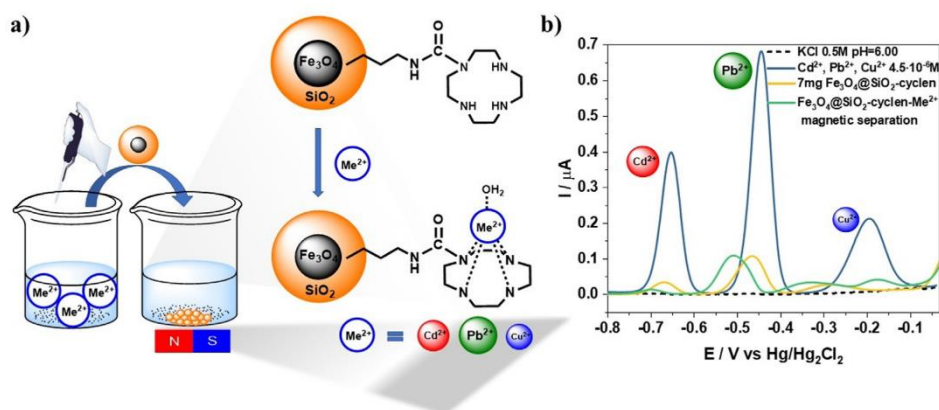


Fig. 8. a) Scheme of magnetic Me^{2+} ions binding and magnetic separation experiment. Ion binding model by aza-crown based on Subat et al. [46]. b) Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms: of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions (blue line), after adsorption by 7 mg $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles (yellow line) and after magnetic isolation nanoparticles with adsorbed ions (green line).

4. Conclusions

In this work, new core-shell nanostructures were synthesised containing a magnetic Fe_3O_4 core and silane shell functionalised with 1,4,7,10-tetraazacyclododecane were synthesised and characterised and their binding capacity was investigated. The results of nanomaterial characteristics using SEM, XPS, pXRD and FT-IR confirmed the success of the three-stage synthesis process.

Moreover, $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen nanoparticles binding kinetics and the sorption efficiency of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} was investigated both in individual ions solutions and in an ions mixture. Electrochemical studies proved that nanoparticles can be effectively used as adsorbents in environment heavy metal ions pollution management, which can be easily collected using an external magnetic field.

The research showed that nanoparticles have a binding tendency to all selected ions Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in their individual solutions and their sorption efficiency remains at 90%, 73% and 89%, respectively. It is worth mentioning that the smallest amount of nanoparticles was needed to bind the Cu^{2+} . Simultaneous Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} determination also indicates the ability of $Fe_3O_4@SiO_2$ -cyclen to bind of all ions. However, a clear order of ion binding was observed in the mixture during the addition of further nanoparticles portions. First, Cu^{2+} ions were bound, then Pb^{2+} and Cd^{2+} the sorption efficiency remains at 83%, 79% and 88% level, respectively. This phenomenon can be explained by the complexation constants value of these ions by 1,4,7,10-tetraazacyclododecane. The fastest Cu^{2+} binding can be explained by the highest value of the complexation constant 23.9, 24.8 according to Antunes et al. [48], whereas the complexation constants of Pb^{2+} and Cd^{2+} are 15.9 and 14.3, respectively [48]. Additionally, the level of ion binding depends on the amount of added nanoparticles. On this basis, it can be concluded that the presence of cyclen functional groups on the surface of nanoparticles gives them the ability to bind ions. Furthermore, the Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions adsorption and magnetic separation experiment confirms the effectiveness of ion binding and purification of water environments. On the basis of this work, it can be assumed that the new nanomaterials based on Fe_3O_4 and functionalised with N-(3-(triethoxysilyl)propyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1-carboxamide can be successfully used as a universal Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions magnetic adsorbent.

CRedit authorship contribution statement

Amanda Kulpa-Koterwa: Methodology, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization, Funding acquisition. **Jacek Ryl:** Investigation, Data curation, Writing – original draft. **Karolina Górnicka:** Investigation, Data curation, Writing – original draft. **Paweł Niedziałkowski:** Conceptualization, Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision.

Data availability

The data that has been used is confidential.

Declaration of Competing Interest

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests: Paweł Niedziałkowski reports financial support was provided by University of Gdansk.

Acknowledgements

This work was created thanks to the University of Gdansk within the project supporting young scientists and PhD students (grant No. BMN 539-T050-B019-22).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120710>.

References

- [1] S.S. Kolluru, S. Agarwal, S. Sireesha, I. Sreedhar, S.R. Kale, Heavy metal removal from wastewater using nanomaterials-process and engineering aspects, *Process Saf. Environ. Prot.* 150 (2021) 323–355. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.025>.
- [2] T.K. Das, A. Poater, Review on the use of heavy metal deposits from water treatment waste towards catalytic chemical syntheses, *Int. J. Mol. Sci.* 22 (2021) 13383. <https://doi.org/10.3390/ijms222413383>.

- [3] J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell, Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans, *Heliyon*. 6 (9) (2020) e04691, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>.
- [4] R.K. Gautam, S.K. Sharma, S. Mahiya, M.C. Chattopadhyaya, CHAPTER 1 Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation, (2014) 1–24. <https://doi.org/10.1039/9781782620174-00001>.
- [5] R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A.P. Tiwari, H.Y. Kim, M.K. Joshi, Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (4) (2021) 105688, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>.
- [6] D.-Q. Cao, X. Song, X.-M. Fang, W.-Y. Yang, X.-D. Hao, E. Iritani, N. Katagiri, Membrane filtration-based recovery of extracellular polymer substances from excess sludge and analysis of their heavy metal ion adsorption properties, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 866–874, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.121>.
- [7] A. Saeedi-Jurkueh, A.J. Jafari, R.R. Kalantary, A. Esrafilii, A novel synthetic thin-film nanocomposite forward osmosis membrane modified by graphene oxide and polyethylene glycol for heavy metals removal from aqueous solutions, *React. Funct. Polym.* 146 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104397>.
- [8] Y. Ibrahim, E. Abdulkareem, V. Naddeo, F. Banat, S.W. Hasan, Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater, *Sci. Total Environ.* 690 (2019) 167–180, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.009>.
- [9] S. Platzer, M. Kar, R. Leyma, S. Chib, A. Roller, F. Jirsa, R. Krachler, D.R. MacFarlane, W. Kandioller, B.K. Keppler, Task-specific thioglycolate ionic liquids for heavy metal extraction: Synthesis, extraction efficacies and recycling properties, *J. Hazard. Mater.* 324 (2017) 241–249, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.054>.
- [10] Y. Deng, C. Feng, L. Tang, G. Zeng, Z. Chen, M. Zhang, Chapter 5 - Nanohybrid Photocatalysts for Heavy Metal Pollutant Control, in: L. Tang, Y. Deng, J. Wang, J. Wang, G. Zeng (Eds.), *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control*, Elsevier, 2019, pp. 125–153, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00005-0>.
- [11] X. Guan, X. Yuan, Y. Zhao, H. Wang, H. Wang, J. Bai, Y. Li, Application of functionalized layered double hydroxides for heavy metal removal: A review, *Sci. Total Environ.* 838 (2022) 155693, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155693>.
- [12] C. Yan, Z. Qu, J. Wang, L. Cao, Q. Han, Microalgal bioremediation of heavy metal pollution in water: Recent advances, challenges, and prospects, *Chemosphere* 286 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131870>.
- [13] J. He, J.P. Chen, A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 67–78, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>.
- [14] L. Yang, J. Wang, Y. Yang, S. Li, T. Wang, P. Oleksak, Z. Chrienova, Q. Wu, E. Nepovimova, X. Zhang, K. Kuc, Phytoremediation of heavy metal pollution: Hotspots and future prospects, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 234 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113403>.
- [15] Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu, J. Zhou, Z. Huang, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *Journal of Water, Process Engineering.* 26 (2018) 289–300, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>.
- [16] A.J. Bora, R.K. Dutta, Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH, *J. Water Process Eng.* 31 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100839>.
- [17] A. Jain, S. Rai, R. Srinivas, R.I. Al-Raoush, Bioinspired modeling and biogeography-based optimization of electrocoagulation parameters for enhanced heavy metal removal, *J. Cleaner Prod.* 338 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130622>.
- [18] S. Shukla, R. Khan, A. Davey, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles, and their applications in wastewater treatment: A review, *Environ. Technol. Innovation* 24 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101924>.
- [19] R.M. Ali, H.A. Hamad, M.M. Hussein, G.F. Malash, Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis, *Ecol. Eng.* 91 (2016) 317–332, <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>.
- [20] D. Saritha, A concise review on the removal of heavy metals from wastewater using adsorbents, *Water. Today.* Proc. 63 (2022) 3973–3977, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.579>.
- [21] U. Haripriyan, K.P. Gopinath, J. Arun, Chitosan based nano adsorbents and its types for heavy metal removal: A mini review, *Mater. Lett.* 312 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131670>.
- [22] I. Ihsanullah, M. Sajid, S. Khan, M. Bilal, Aerogel-based adsorbents as emerging materials for the removal of heavy metals from water: Progress, challenges, and prospects, *Sep. Purif. Technol.* 291 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120923>.
- [23] Y. Yue, Y. Liu, W. Zhang, J. Guo, Y. Gong, Y. Yu, Amidoxime functionalized low-cost cellulose-based adsorbent derived from waste cigarette filters for efficient heavy metal removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (3) (2022) 107846, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107846>.
- [24] H. Zhang, X. Hu, T. Li, Y. Zhang, H. Xu, Y. Sun, X. Gu, C. Gu, J. Luo, B. Gao, MIL series of metal organic frameworks (MOFs) as novel adsorbents for heavy metals in water: A review, *J. Hazard. Mater.* 429 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128271>.
- [25] C. Duan, T. Ma, J. Wang, Y. Zhou, Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review, *J. Water Process Eng.* 37 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101339>.
- [26] S. Cho, J.-H. Kim, K.S. Yang, M. Chang, Facile preparation of amino-functionalized polymeric microcapsules as efficient adsorbent for heavy metal ions removal, *Chem. Eng. J.* 425 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130645>.
- [27] E. Vunain, A. Mishra, B. Mamba, Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review, *Int. J. Biol. Macromol.* 86 (2016) 570–586, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.02.005>.
- [28] M.M. Al-Mahadeen, A.G. Jiries, S.A. Al-Trawneh, S.F. Alshahateet, A.S. Eldouhaibi, S. Sagadevan, Kinetics and equilibrium studies for the removal of heavy metal ions from aqueous solution using the synthesized C-4-bromophenylcalix[4]resorcinarene adsorbent, *Chem. Phys. Lett.* 783 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139053>.
- [29] Z. Cheng, J. Yang, L. Li, Y. Chen, X. Wang, Flocculation inspired combination of layered double hydroxides and fulvic acid to form a novel composite adsorbent for the simultaneous adsorption of anionic dye and heavy metals, *J. Colloid Interface Sci.* 618 (2022) 386–398, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.097>.
- [30] R. Torkaman, F. Maleki, M. Gholami, M. Torab-Mostaedi, M. Asadollahzadeh, Assessing the radiation-induced graft polymeric adsorbents with emphasis on heavy metals removing: A systematic literature review, *J. Water Process Eng.* 44 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102371>.
- [31] V. Vinayagam, S. Murugan, R. Kumaresan, M. Narayanan, M. Sillanpää, D.-V.-N. Vo, O.S. Kushwaha, Protein nanofibrils as versatile and sustainable adsorbents for an effective removal of heavy metals from wastewater: A review, *Chemosphere* 301 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134635>.
- [32] J. R. B. Gurunathan, S. K. S. Varjani, H.H. Ngo, E. Gnansounou, Advancements in heavy metals removal from effluents employing nano-adsorbents: Way towards cleaner production, *Environ. Res.* 203 (2022) 111815, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111815>.
- [33] R. Bhatia, R. Singh, A review on nanotechnological application of magnetic iron oxides for heavy metal removal, *J. Water Process Eng.* 31 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100845>.
- [34] A. Latif, D. Sheng, K. Sun, Y. Si, M. Azeem, A. Abbas, M. Bilal, Remediation of heavy metals polluted environment using Fe-based nanoparticles: Mechanisms, influencing factors, and environmental implications, *Environ. Pollut.* 264 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114728>.
- [35] F. Ghorbani, S. Kamari, Core-shell magnetic nanocomposite of Fe₃O₄@SiO₂@NH₂ as an efficient and highly recyclable adsorbent of methyl red dye from aqueous environments, *Environ. Technol. Innovation* 14 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100333>.
- [36] S. Patil, R. Tandon, N. Tandon, A current research on silica coated ferrite nanoparticle and their application: Review, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 4 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100063>.
- [37] L. Wang, X. Huang, C. Wang, X. Tian, X. Chang, Y. Ren, S. Yu, Applications of surface functionalized Fe₃O₄ NPs-based detection methods in food safety, *Food Chem.* 342 (2021), <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128343>.
- [38] S. Jin, B.C. Park, W.S. Ham, L. Pan, Y.K. Kim, Effect of the magnetic core size of amino-functionalized Fe₃O₄-mesoporous SiO₂ core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions, *Colloids Surf., A* 531 (2017) 133–140, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.086>.
- [39] Y. Harinath, D.H.K. Reddy, L.S. Sharma, K. Seshiah, Development of hyperbranched polymer encapsulated magnetic adsorbent (Fe₃O₄@SiO₂-NH₂-PAA) and its application for decontamination of heavy metal ions, *Journal of Environmental, Chem. Eng.* 5 (2017) 4994–5001, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.031>.
- [40] N. Naini, H. Sid Kalal, M.R. Almasian, D. Niknafs, M. Taghiof, H. Hoveidi, Phosphine-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ composites as efficient magnetic nanoadsorbents for the removal of palladium ions from aqueous solution: Kinetic, thermodynamic and isotherm studies, *Mater. Chem. Phys.* 287 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126242>.
- [41] E. Ragheb, M. Shamsipur, F. Jalali, F. Mousavi, Modified magnetic-metal organic framework as a green and efficient adsorbent for removal of heavy metals, *J. Environ. Chem. Eng.* 10 (2) (2022) 107297, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107297>.
- [42] W. Qin, S. Xu, G. Xu, Q. Xie, C. Wang, Z. Xu, Preparation of silica gel bound crown ether and its extraction performance towards zirconium and hafnium, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 528–534, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.127>.
- [43] M. Subat, K. Woinaroschy, S. Anthofer, B. Malterer, B. König, 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Metal Complexes as Potent Promoters of Carboxyester Hydrolysis under Physiological Conditions, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4336–4356, <https://doi.org/10.1021/ic701011z>.
- [44] J.M. Park, O.J. Shon, H. Hong, J.S. Kim, Y. Kim, H.B. Lim, Development of a microchip metal ion sensor using dinitro-azocalix[4]azacrown, *Microchem. J.* 80 (2005) 139–144, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.07.017>.
- [45] B. König, M. Pelka, M. Subat, I. Dix, P.G. Jones, Urea Derivatives of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane – Synthesis and Binding Properties, *European Journal of Organic Chemistry.* 2001 (2001) 1943–1949, [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200105\)2001:10<1943::AID-EJOC1943>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200105)2001:10<1943::AID-EJOC1943>3.0.CO;2-O).
- [46] M. Subat, K. Woinaroschy, C. Gerstl, B. Sarkar, W. Kaim, B. König, 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Metal Complexes as Potent Promoters of Phosphodiester Hydrolysis under Physiological Conditions, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 4661–4668, <https://doi.org/10.1021/ic702413q>.

- [47] M. Regueiro-Figueroa, E. Ruscák, L. Fra, G. Tircsó, I. Tóth, A. de Blas, T. Rodríguez-Blas, C. Plasas-Iglesias, D. Esteban-Gómez, Highly Stable Complexes of Divalent Metal Ions (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+}) with a DOTA-Like Ligand Containing a Picolinate Pendant, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 6165–6173, <https://doi.org/10.1002/ejic.201402693>.
- [48] P. Antunes, P.M. Campello, R. Delgado, M.G.B. Drew, V. Félix, I. Santos, Metal complexes of a tetraazacyclodecane: solution and molecular modelling studies, *Dalton Trans.* (2003) 1852–1860, <https://doi.org/10.1039/B301033C>.
- [49] P. Niedziałkowski, D. Zarzeckańska, T. Ossowski, Synthesis and Characterization of 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Derivatives and Their Metal Complexes, *Pol. J. Chem.* 82 (2008) 1175–1197.
- [50] A. Kulpa, J. Ryl, G. Skowierzak, A. Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Comparison of Cadmium Cd^{2+} and Lead Pb^{2+} Binding by Fe_2O_3/SiO_2 -EDTA Nanoparticles – Binding Stability and Kinetic Studies, *Electroanalysis* 32 (2020) 588–597, <https://doi.org/10.1002/elan.201900616>.
- [51] A. Kulpa, J. Ryl, G. Schroeder, A. Koterwa, J. Sein Anand, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by Fe_3O_4/SiO_2 core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *J. Mol. Liq.* 314 (2020), 113677 <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113677>.
- [52] S. Sawan, R. Maalouf, A. Errachid, N. Jaffrezic-Renault, Metal and metal oxide nanoparticles in the voltammetric detection of heavy metals: A review, *Trends Anal. Chem.* 131 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116014>.
- [53] T. Matsuoka, S. Yamamoto, O. Moriya, M. Kashio, T. Sugizaki, Synthesis of thermoresponsive polysilsesquioxane with methoxyethylamide group and crown ether, *Polym J.* 42 (2010) 313–318, <https://doi.org/10.1038/pj.2010.7>.
- [54] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science.* 257 (2011) 2717–2730, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>.
- [55] Š. Meškiniš, A. Vasiliauskas, M. Andrulevičius, D. Peckus, S. Tamulevičius, K. Viskontas, Diamond Like Carbon Films Containing Si: Structure and Nonlinear Optical Properties, *Materials.* 13 (2020) 1003, <https://doi.org/10.3390/ma13041003>.
- [56] F. Sirotti, M. De Santis, G. Rossi, Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 8299–8306, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8299>.
- [57] R. Bywalez, H. Karacuban, H. Nienhaus, C. Schulz, H. Wiggers, Stabilization of mid-sized silicon nanoparticles by functionalization with acrylic acid, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 76, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-76>.
- [58] A. Mohtasebi, T. Chowdhury, L.H.H. Hsu, M.C. Biesinger, P. Kruse, Interfacial Charge Transfer between Phenyl-Capped Aniline Tetramer Films and Iron Oxide Surfaces, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 29248–29263, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09950>.
- [59] A. Tanver, M.-H. Huang, Y. Luo, Energetic interpenetrating polymer network (EIPN): enhanced thermo-mechanical properties of NCO-fMWCNTs/HTPB PU and alkyne-fMWCNTs/acyl-GAP based nanocomposite and its propellants, *RSC Adv.* 6 (2016) 49101–49112, <https://doi.org/10.1039/C6RA07742K>.
- [60] Q. Li, C.W. Kartikowati, S. Horie, T. Ogi, T. Iwaki, K. Okuyama, Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles, *Sci Rep.* 7 (2017) 9894, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09897-5>.
- [61] F. Shalali, S. Cheraghi, M.A. Taher, A sensitive electrochemical sensor amplified with ionic liquid and N-CQD/ Fe_3O_4 nanoparticles for detection of raloxifene in the presence of tamoxifen as two essentials anticancer drugs, *Mater. Chem. Phys.* 278 (2022), <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125658>.
- [62] T. Yousofi, A. Rahmati, Fe_3O_4/SiO_2 -BU core-shell as a new nanomagnetic gelator for oil recovery from water, *Polyhedron* 180 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114363>.
- [63] T. Akbarpour, J. Yousefi Seyf, A. Khazaei, N. Sarmasti, Synthesis of Pyrano [2,3-c] Pyrazole Derivatives Using a Novel Ionic-Liquid Based Nano-Magnetic Catalyst ($Fe_3O_4/SiO_2/(CH_2)_3NH@CC@Imidazole@SO_3H^+Cl^-$), *Polycyclic Aromat. Compd.* 42 (6) (2022) 3844–3864, <https://doi.org/10.1080/10406638.2021.1873152>.
- [64] D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang, I. Nurulla, Functionalized magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *E-Polymers.* 16 (2016) 313–322, <https://doi.org/10.1515/epoly-2016-0043>.
- [65] Q. Kong, C. Wei, S. Preis, Y. Hu, F. Wang, Facile preparation of nitrogen and sulfur co-doped graphene-based aerogel for simultaneous removal of Cd^{2+} and organic dyes, *Environ Sci Pollut Res Int.* 25 (2018) 21164–21175, <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2195-8>.
- [66] T. Chen, H. Li, H. Wang, X. Zou, H. Liu, D. Chen, Y. Zhou, Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions by Periclase/Calcite Nanocomposites, *Water Air Soil Pollut.* 230 (2019) 299, <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4354-z>.
- [67] J. Liu, D. Luo, L. Huang, Y. Wang, S. Wen, Copper adsorption reaction rate and ion exchange ratio during the copper activation of sphalerite, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 54 (2017) 377–385, <https://doi.org/10.5277/ppmp1832>.
- [68] A. Kulpa-Koterwa, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Functionalized Fe_3O_4 Nanoparticles as Glassy Carbon Electrode Modifiers for Heavy Metal Ions Detection—A Mini Review, *Materials.* 14 (2021) 7725, <https://doi.org/10.3390/ma14247725>.
- [69] C. Zeng, P. Liu, Z. Xiao, Y. Li, L. Song, Z. Cao, D. Wu, Y.-F. Zhang, Highly Selective Adsorption and Recovery of Palladium from Spent Catalyst Wastewater by 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane-Modified Mesoporous Silica, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 10 (2022) 1103–1114, <https://doi.org/10.1021/acsschemeng.1c05915>.

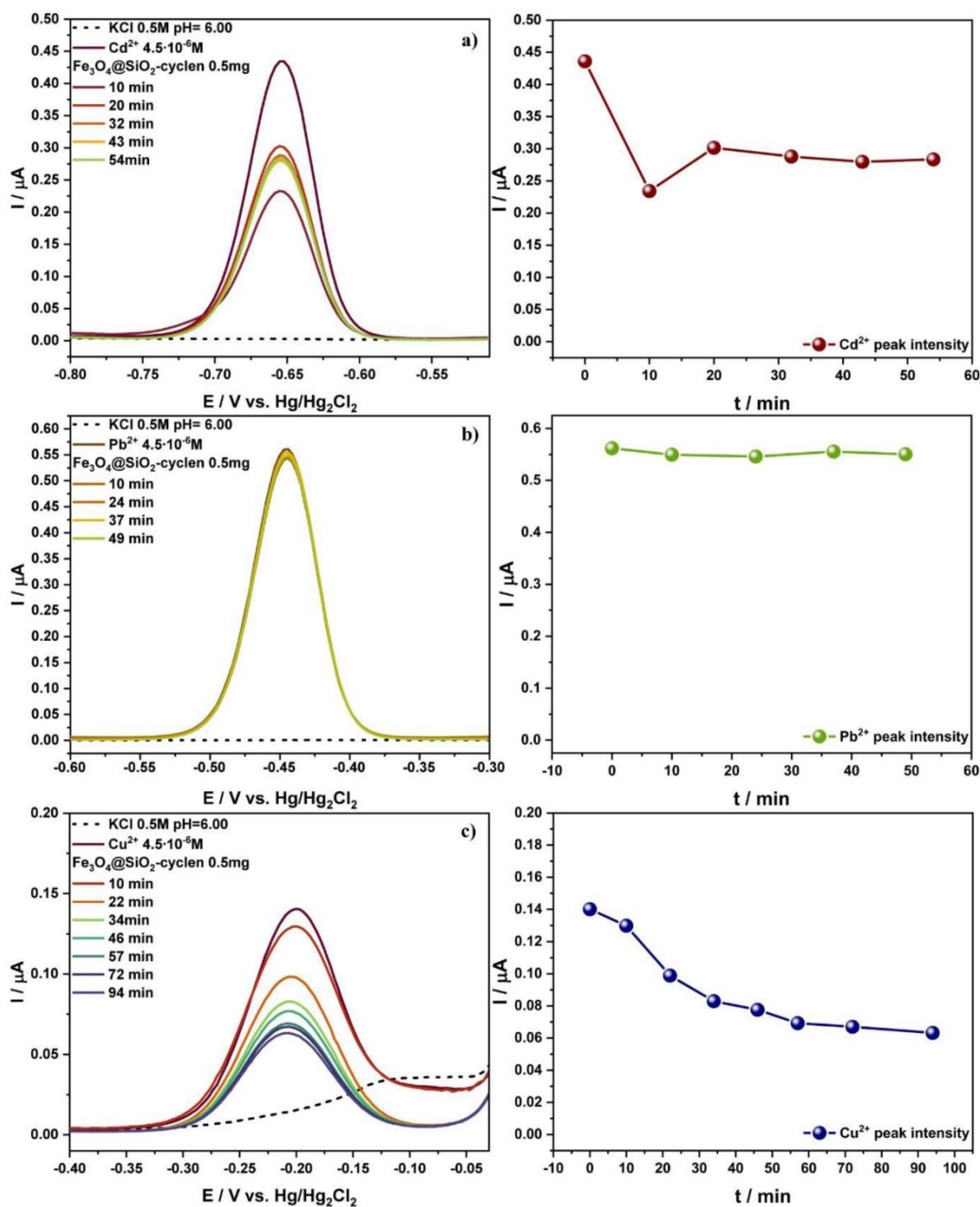


Figure S1. Individual differential pulse anodic stripping voltammograms for examination of kinetics a) Cd^{2+} , b) Pb^{2+} and c) Cu^{2+} ($4.5 \cdot 10^{-6} \text{M}$) ions binding – changes of peak intensities over time after addition of 0.5 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$ nanoparticles.

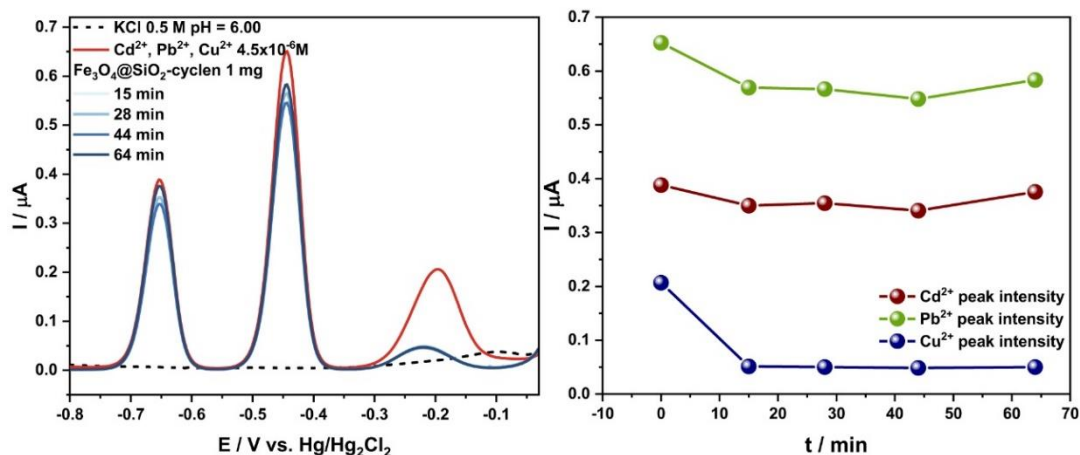


Fig. 5. Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms for examination of kinetics Cd²⁺, Pb²⁺ and Cu²⁺ (4.5·10⁻⁶M) ions binding – changes of peak intensities over time after addition of 1 mg Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles.

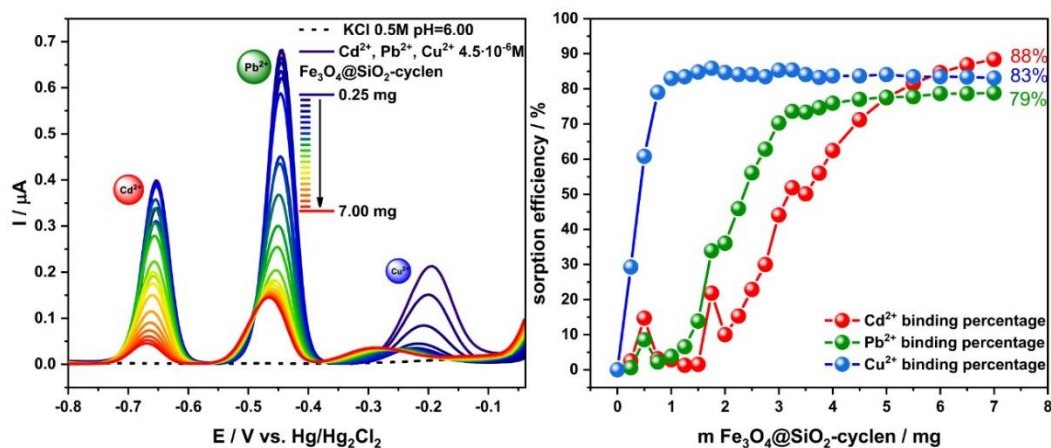


Fig. 7. Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms and calculated sorption efficiency for Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions binding by Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles.

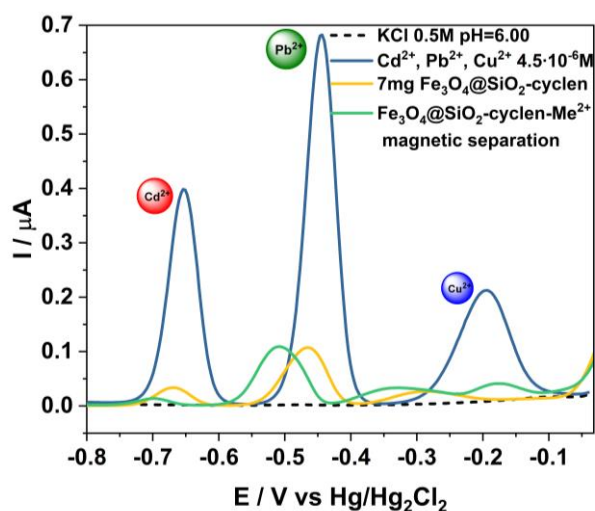


Fig. 8. b) Simultaneous differential pulse anodic stripping voltammograms: of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ ions (blue line), after adsorption by 7 mg Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles (yellow line) and after magnetic isolation nanoparticles with adsorbed ions (green line).

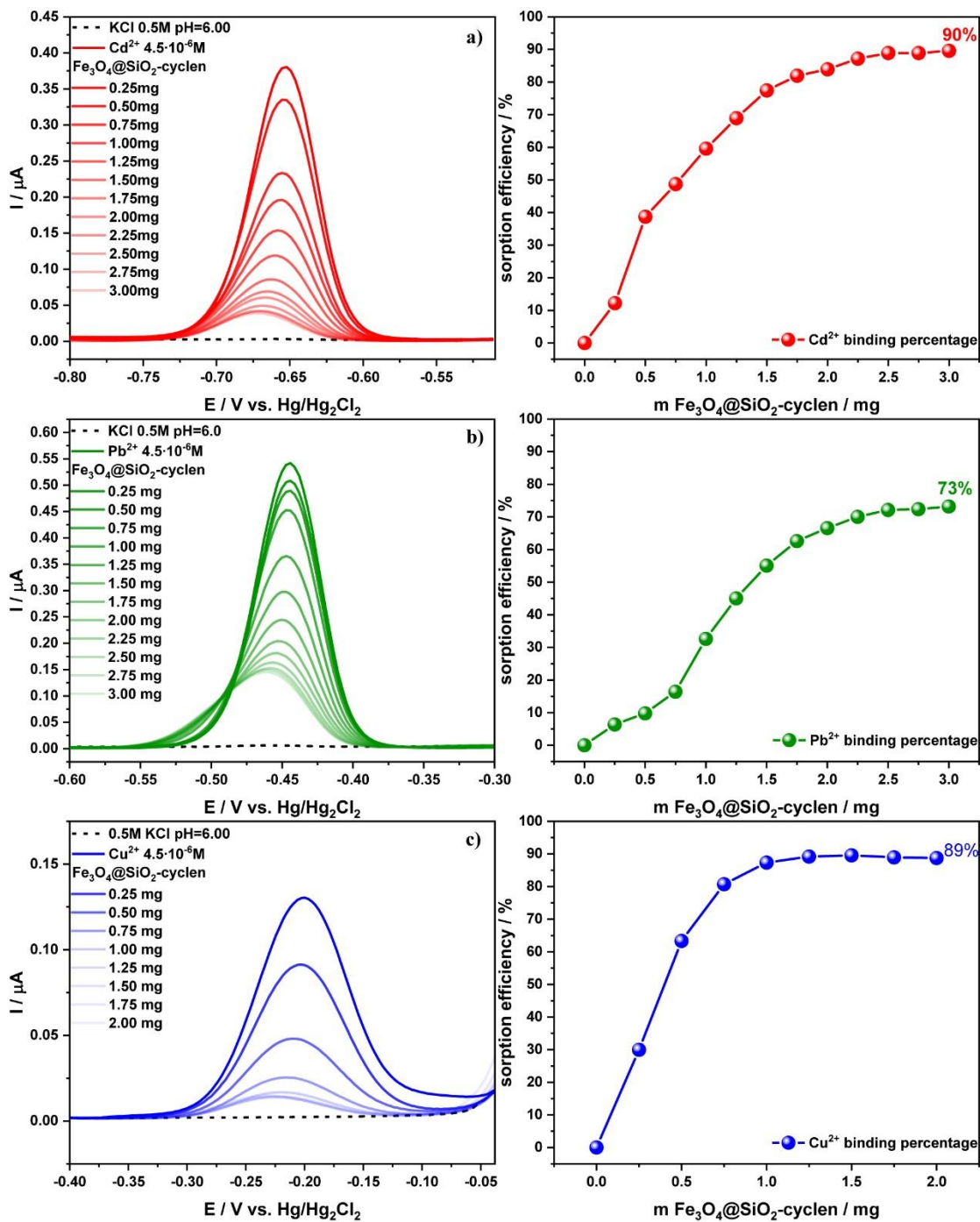


Fig. 6. Individual differential pulse anodic stripping voltammograms and calculated sorption efficiency for a) Cd²⁺, b) Pb²⁺ and c) Cu²⁺ ions binding by Fe₃O₄@SiO₂-cyclen nanoparticles.

4. Załącznik 4

Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie

NA POGRANICZU CHEMII, BIOLOGII I FIZYKI – ROZWÓJ NAUK

TOM 3

TORUŃ 2022

**Nanostruktury magnetyczne typu *core-shell*
 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_n$ jako nowe adsorbenty
 jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+}
 oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne**

Amanda Kulpa-Koterwa¹, Grzegorz Schroeder²,
 Tadeusz Ossowski¹, Adrian Koterwa¹, Paweł Niedziałkowski¹

¹Zespół Chemii Supramolekularnej, Katedra Chemii Analitycznej,
 Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

²Zakład Chemii Supramolekularnej, Wydział Chemii,
 Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
 email: amanda.kulpa@phdstud.ug.edu.pl

Streszczenie: W ostatnich latach nanostruktury zyskały duże znaczenie jako adsorbenty jonów metali. W prezentowanej pracy przedstawiono badania zdolności wiązania nanocząstek typu rdzeń – otoczka zawierających różną liczbę grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_n$ wobec jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} . Badania elektrochemiczne przeprowadzono z wykorzystaniem różnicowej woltamperometrii pulsowej i kroplowej elektrody rtęciowej metodą zateżania anality w kropli (DPASV – *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*). Przeprowadzone eksperymenty wskazują na wysoką pojemność sorpcyjną nanostruktur. Bardzo silne wiązania na poziomie $\geq 94\%$ występują pomiędzy $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_1$ – Pb^{2+} (98%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_1$ – Cu^{2+} (94%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_2$ – Pb^{2+} (98%) oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2\text{-N}_3$ – Cu^{2+} (95%). Wszystkie ze wskazanych rodzajów nanocząstek

wykazują słabe powinowactwo wobec jonów Cd^{2+} . Procent związania jonów kadmu waha się w granicach od 10 do 39%. Natomiast żadnych oddziaływań nie zaobserwowano pomiędzy strukturami $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ a jonami Pb^{2+} . Na podstawie otrzymanych wyników badań można dokładnie określić selektywność nanocząstek wobec badanych jonów. Nanostruktury $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ najsilniej wiążą jony Pb^{2+} , natomiast $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ – jony Cu^{2+} . Dobra pojemność jonowa użytych nanostruktur oraz możliwość ich separacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego sprawia, że mogą być one z powodzeniem wykorzystywane jako nowa klasa nanoadsorbentów do remediacji jonów metali ciężkich ze środowiska.

Słowa kluczowe: nanocząstki Fe_3O_4 , amino funkcjonalizacja, usuwanie jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , DPASV

1. Wstęp

Wraz z szybkim rozwojem gospodarki znacznie wzrosło zanieczyszczenie środowiska, co stało się globalnym problemem całego świata. Szczególnie obserwowany jest wzrost obecności metali ciężkich w środowisku, generowany przez procesy produkcyjne, takie jak: rafinacja, stosowanie nawozów i pestycydów, produkcja baterii, garbarstwo, produkcja chemiczna czy też górnictwo [1]. Skażenie środowiska metalami ciężkimi generuje poważne obawy ze względu na ich niską biodegradowalność, tendencję do bioakumulacji, mutagenność i rakotwórczość [2, 3]. Ponadto jony kadmu, ołowiu i miedzi znajdują się na liście 129 priorytetowych zanieczyszczeń (Priority Pollutant List) Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (United States Environmental Protection Agency).

Wiele grup badawczych chemików i ekologów na całym świecie poszukuje metod analizy oraz usuwania zanieczyszczeń jonami metali ciężkich ze środowiska. Najczęściej wykorzystywanymi metodami są: współstrącanie, proces koagulacji, flotacji, filtracja membranowa, ekstrakcja cieczami jonowymi, wymiana jonowa, elektroliza czy procesy odwróconej osmozy [4–11]. Wszystkie one wykazują pewne wady, takie jak: niska wydajność procesu, złożoność analizy, wysoki koszt, a także możliwość powstawania odpadów wtórnych. Dlatego też coraz większym zainteresowaniem cieszy się zastosowanie nanoadsorbencji, głównie ze względu na doskonałe właściwości

nanocząstek, tj. duża powierzchnia właściwa oraz dobre właściwości sorpcyjne. Mały rozmiar cząstek powoduje również trudność w oddzieleniu ich od roztworów, co ogranicza ich zastosowanie, np. w uzdatnianiu wody [12]. W związku z tym przewagę w tej dziedzinie zyskują nanomateriały o właściwościach magnetycznych, które dają się łatwo wyodrębnić za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego [13, 14].

W prezentowanej pracy przebadano serię nanocząstek magnetycznych Fe₃O₄@SiO₂ funkcjonalizowanych łańcuchami alkiloaminowymi różniącymi się liczbą grup aminowych: Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ oraz Fe₃O₄@SiO₂-N₃. Powyższe nanomateriały wykorzystano do wiązania i usuwania jonów metali ciężkich w postaci Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ z roztworów wodnych. Na podstawie wykonanych badań elektrochemicznych z wykorzystaniem techniki różnicowej voltamperometrii pulsowej i kroplowej elektrody rtęciowej obliczono procent wiązania jonów w roztworze wodnym. Otrzymane wyniki pozwoliły na porównanie powinowactwa analizowanych nanocząstek do określonych jonów.

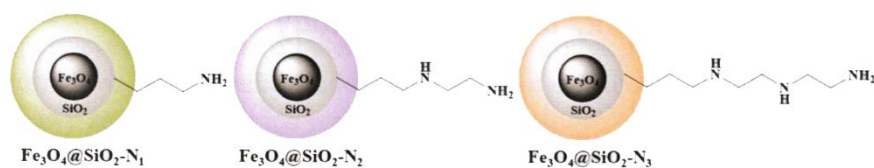
2. Materiały i metody

2.1 Reagenty

Syntezę oraz funkcjonalizację nanocząstek przeprowadzono z wykorzystaniem następujących odczynników: sześciowodnego chlorku żelaza(III) (FeCl₃·6H₂O) i tetrahydratu chlorku żelaza(II) (FeCl₂·4H₂O), amoniaku (25%) (NH₃), ortokrzemianu tetraetylu (98%) (TEOS), 3-(aminopropyl) trietoksylsilanu (APTES) (99%), N-(2-aminoetylo)-3-amino-propylotrimetoksylsilanu oraz N¹-(3-trimetoksylilopropyl) dietylenotriaminy, firmy Sigma-Aldrich (Polska). Natomiast użyte rozpuszczalniki organiczne i sole nieorganiczne: chlorek potasu KCl (99,9%), tetrahydrat azotanu(V) kadmu Cd(NO₃)₂·4H₂O (99,9%), azotan(V) ołowiu Pb(NO₃)₂ oraz trzywodny azotan(V) miedzi Cu(NO₃)₂·3H₂O (99,9%) zakupiono w POCh (Polska).

2.2. Synteza i charakterystyka nanomateriałów

Nanocząstki magnetytu otrzymano metodą współstrącania w warunkach beztlenowych poprzez zmieszanie dwóch roztworów zawierających jony Fe^{2+} i Fe^{3+} w stosunku molowym 1:2. Następnie przeprowadzono proces strącania poprzez wkraplanie roztworu amoniaku, uzyskując pH 11. Na kolejnym etapie otrzymane nanocząstki powleczono krzemionką, wykorzystując metodę Ströbera, w etanolowym roztworze tetraetylokrzemianu (TEOS). Ostatnim etapem syntezy była funkcjonalizacja powierzchni otrzymanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ z wykorzystaniem następujących reagentów: 3-amino propylotrietoksylanu (APTES), N-(2-aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksylanu i N¹-(3-trimetoksylilopropyl) dietylenotriaminy. Reakcję przeprowadzono w toluenie, otrzymując serię nanokompozytów z różną liczbą grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym, znajdujących się na powierzchni nanocząstki: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$ (ryc. 1).



Ryc. 1. Schemat budowy otrzymanych nanostruktur typu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$

Następnie wykonano charakterystykę otrzymanego materiału z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM – *Transmission Electron Microscopy*), mikroskopu konfokalnego, spektroskopii w podczerwieni (FT-IR – *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) [15].

2.3. Pomiary elektrochemiczne

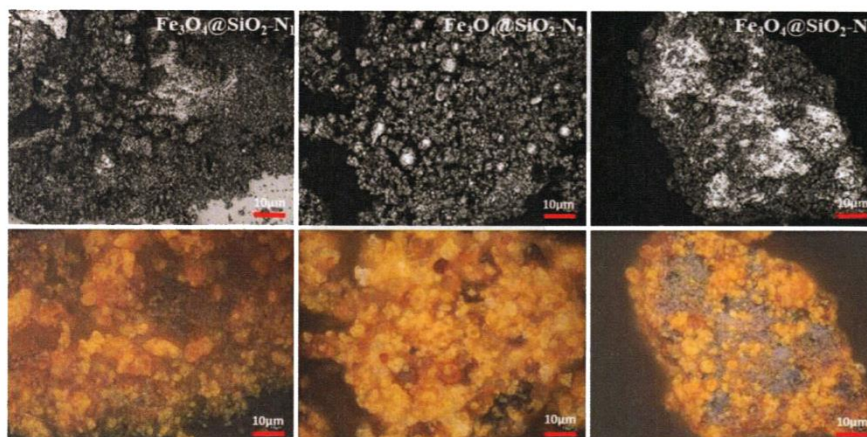
Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono z zastosowaniem kroplowej elektrody rtęciowej Metrohm 663 VA Stand zintegrowanej z potencjostatem/galwanostatem Autolab PGSTAT-128 N, który kontrolowany był przez program NOVA 2.1.4. Trzyelektrodowy system pomiarowy zawierał statyczną elektrodę rtęciową (SDME – Static Drop Mercury Electrode) użytą jako elektroda robocza, elektrodę kalomelową Hg|Hg₂Cl₂|KCl_(nasycony) jako elektrodę odniesienia oraz przeciwelektrodę w postaci prętu z węgla szklistego (GC – Glassy Carbon).

Pomiary elektrochemiczne wykonano z zastosowaniem różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV – *Differential Pulse Voltammetry*). Detekcję jonów przeprowadzono z wykorzystaniem metody zatężania analitu w kropli (ASV – *Anodic Stripping Voltammetry*) w zoptymalizowanych warunkach eksperymentalnych. Wszystkie pomiary przeprowadzono w naczynku teflonowym w celu uniknięcia adsorpcji jonów metali na powierzchni szkła.

Roztwory jonów metali przygotowano w 0,5 M KCl o pH 6,5, użytym jako elektrolit podstawowy. W celu zbadania zdolności wiązania jonów przez nanocząstki Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂ i Fe₃O₄@SiO₂-N₃ wykonano serię pomiarów w roztworze zawierającym jony Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ o stężeniu 4,5 μM. Wszystkie eksperymenty elektrochemiczne przeprowadzono w roztworze elektrolitu podstawowego 0,5 M KCl o pH 6,5. Nawązkę nanocząstek przygotowano przez dyspersję w kąpeli ultradźwiękowej w elektrolicie podstawowym przez 30 minut przed każdym pomiarem. Po każdej porcji nanocząstek dodanej do celki pomiarowej po upływie 5 minut rejestrowano pomiar elektrochemiczny. Na uzyskanych woltamogramach uwidoczniły się dobrze zdefiniowane piki przy potencjałach -0,63 V, -0,42 V i 0,17 V, które przypisano odpowiednio jonom Cd²⁺, Pb²⁺ i Cu²⁺. Następnie wysokość pików została przeliczona na procent związania danego jonu.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Charakterystyka nanomateriałów



Ryc. 2. Fotografie z mikroskopu konfokalnego dla nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_3$

W celu charakterystyki morfologicznej otrzymanych materiałów wykonano fotografie za pomocą mikroskopu konfokalnego (ryc. 2), natomiast zdjęcia SEM oraz TEM zamieszczono w pracy [15]. Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że badane nanostruktury są materiałem wysoce jednorodnym w swoim kształcie oraz rozmiarze. Wszystkie nanostruktury obserwowano w zaglomeryzowanym stanie, ze względu na ich naturalną skłonność wynikającą z magnetycznego charakteru. Na podstawie otrzymanych zdjęć określono sferyczny kształt nanocząstek oraz rozmiar zawierający się w zakresie od 30 do 50 nm. Dodatkowo na podstawie fotografii TEM można rozróżnić obecność magnetycznego rdzenia oraz krzemionkowej otoczki w strukturze nanocząstek. Na tej podstawie otrzymane materiały można zakwalifikować do grupy nanocząstek typu rdzeń-otoczka (z ang. *core-shell*).

Obecność charakterystycznych pasm na widmach FT-IR pozwoliła na potwierdzenie obecności grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych

struktur, co dowodzi ich poprawnej funkcjonalizacji w procesie syntezy [15].

Dokładny opis wykorzystywanych narzędzi, metod i wyników dotyczących syntezy oraz charakterystyki nanomateriałów magnetycznych Fe₃O₄@SiO₂-N₁, Fe₃O₄@SiO₂-N₂, Fe₃O₄@SiO₂-N₃ umieszczono w innej pracy autorów pt. „Simultaneous voltammetric determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions captured by Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanostructures of various outer amino chain length” [15].

3.2. Badanie zdolności wiązania jonów metali przez sfunkcjonalizowane nanocząstki magnetyczne

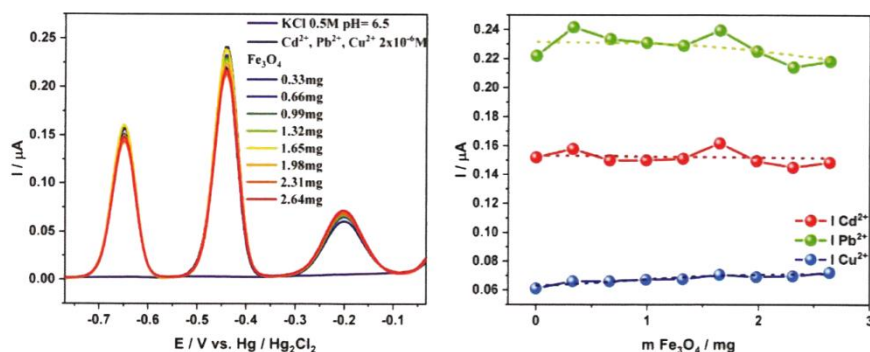
Jednoczesne voltamperometryczne oznaczanie jonów Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ związane przez nanostruktury typu rdzeń-otoczka Fe₃O₄@SiO₂-N_n o różnej liczbie grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym zostało opisane wcześniej [15]. W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki oznaczenia wyżej wymienionych jonów w indywidualnych roztworach z wykorzystaniem tej samej serii nanocząstek.

W celu weryfikacji wpływu grup funkcyjnych obecnych na powierzchni nanocząstek Fe₃O₄ na wiązanie jonów przeprowadzono miareczkowanie mieszaniny jonów za pomocą niezmodyfikowanych nanocząstek magnetytu (ryc. 3). Na przedstawionych voltamogramach intensywności pików pozostają o stałej intensywności mimo dodawania kolejnych porcji nanocząstek, co wskazuje na brak powinowactwa Fe₃O₄ do badanych jonów.

Na ryc. 4 przedstawiono voltamogramy otrzymane dla miareczkowania roztworów zawierających odpowiednio jony Cd²⁺, Pb²⁺ i Cu²⁺ za pomocą nanocząstek z jedną grupą aminową w łańcuchu zewnętrznym Fe₃O₄@SiO₂-N₁. Warto zauważyć, że po dodaniu kolejnych porcji nanocząstek obserwowano spadek intensywności pików jonów metali aż do ustalenia stanu równowagi. Najsilniejsze oddziaływanie zaobserwowano w przypadku wiązania jonów Pb²⁺. Około 4 mg nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₁ wystarczyło na niemal 100% wiązanie jonów Pb²⁺ w badanej próbce (ryc. 4B). Nieco słabsze wiązanie obserwowano w parze Fe₃O₄@SiO₂-N₁ – Cu²⁺. W tym

A. Kulpa-Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, A. Koterwa, P. Niedziałkowski

przypadku około 6 mg nanocząstek jest w stanie związać do 95% jonów Cu^{2+} z roztworu (ryc. 4C). Najniższe powinowactwo nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_1$ zanotowano wobec jonów Cd^{2+} . Powyższy wniosek sformułowano na podstawie wyniku eksperymentu, dodając do próbki aż 25 mg nanocząstek, po czym nadal nie uzyskano wygaszenia badanego piku jonu metalu (ryc. 4A).

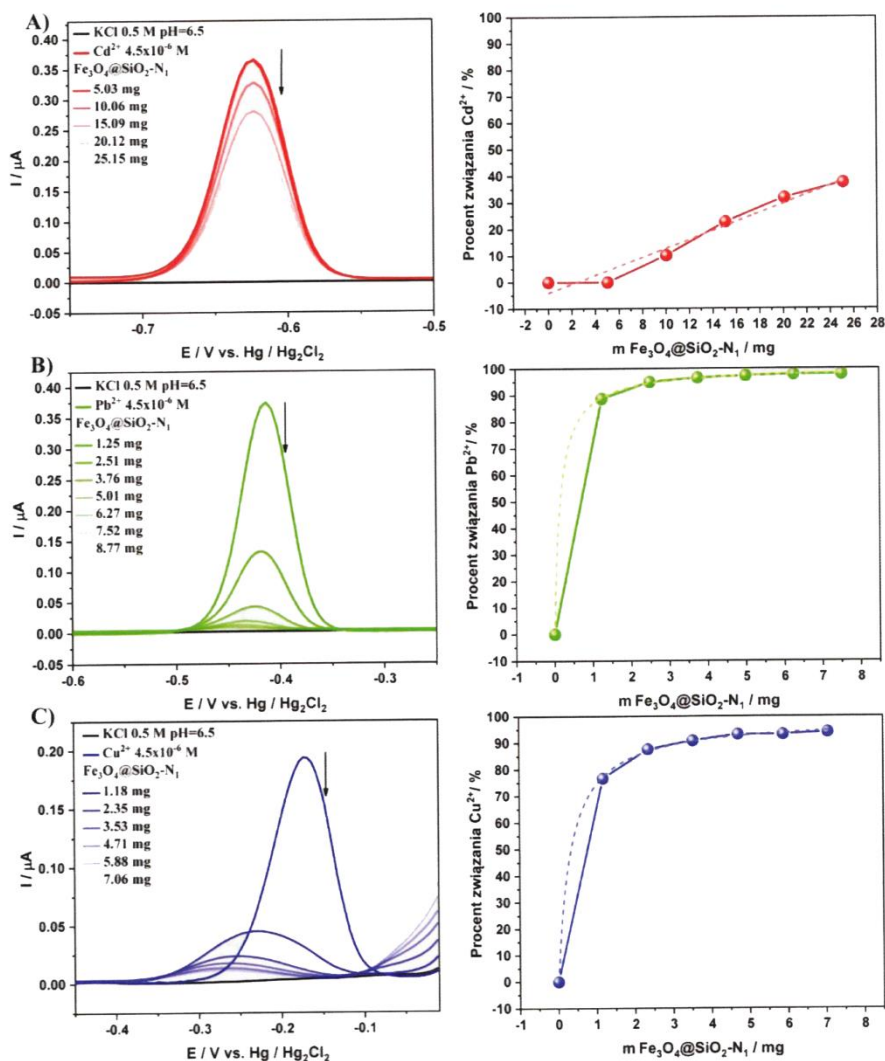


Ryc. 3. Woltamogram oraz wykres zależności intensywności piku jonu Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} od masy dodanych nanocząstek Fe_3O_4

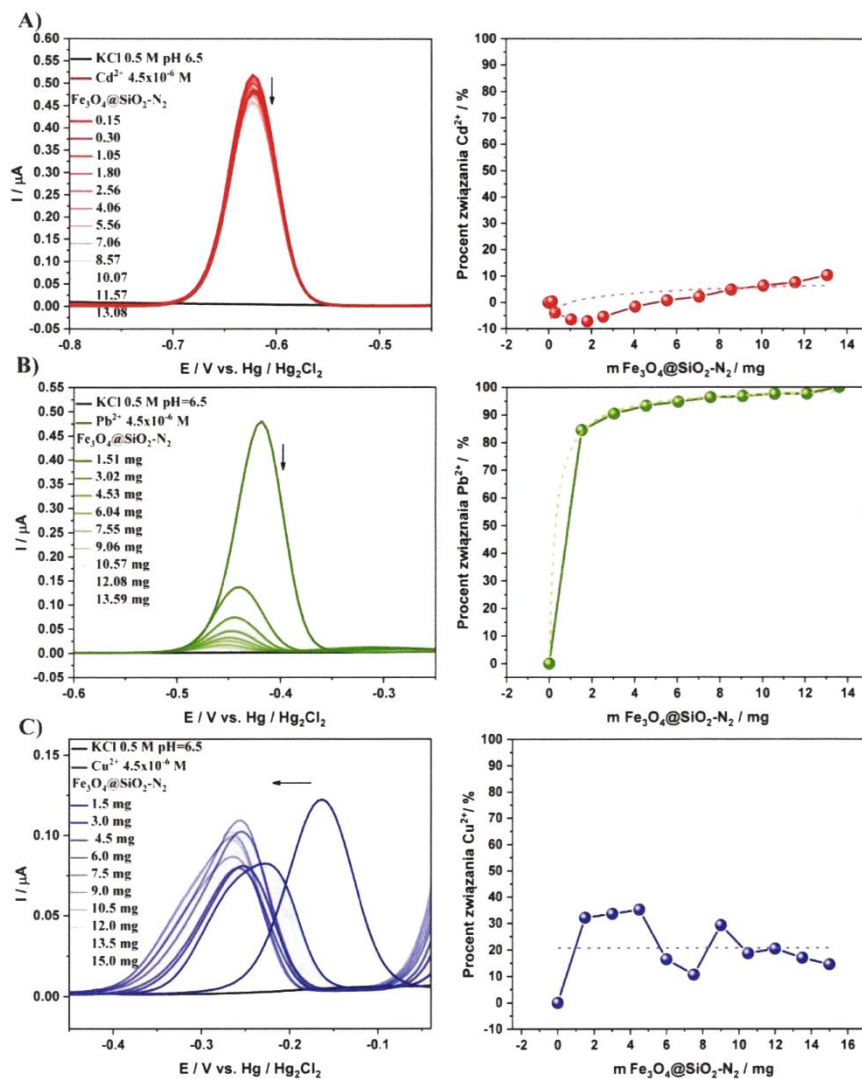
Następnie przeprowadzono eksperymenty w celu oceny zdolności wiązania nanocząstek zawierających dwie grupy aminowe w łańcuchu zewnętrznym $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ (ryc. 5). Uzyskane wyniki pomiarowe pozwalają na stwierdzenie, że w przypadku badania jonów Pb^{2+} obserwowano całkowity zanik piku, co wskazuje na silne ich wiązanie. Około 9 mg nanocząstek wiąże niemal całą zawartość jonów w roztworze (ryc. 5B). W przypadku badań z zastosowaniem jonów Cd^{2+} zmiany intensywności piku były nieznaczne, co wskazuje na bardzo niskie powinowactwo nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_2$ do tego jonu. W tym przypadku 13 mg nanocząstek jest w stanie związać zaledwie 10% zawartości jonów Cd^{2+} (ryc. 5A). W przypadku miareczkowania jonów Cu^{2+} efekt spadku intensywności sygnału obserwuje się tylko w pierwszych krokach z jednoczesnym przesunięciem maksimum piku w kierunku ujemnych potencjałów. Zjawisko to wynika prawdopodobnie z adsorpcji nanocząstek i ich kompleksów z jonami miedzi do kropli rtęci [16]. Nieregularne zmiany intensywności piku Cu^{2+} wskazują na brak ustalającej się równowagi po dodaniu łącznie 15 mg nanocząstek

Nanostruktury magnetyczne typu *core-shell* Fe₃O₄@SiO₂-Nn jako nowe adsorbenty

Fe₃O₄@SiO₂-N₂. Niemniej na podstawie obliczeń procentu związania jonów z roztworu można przyjąć, że utrzymuje się on na poziomie około 17% (ryc. 5C).

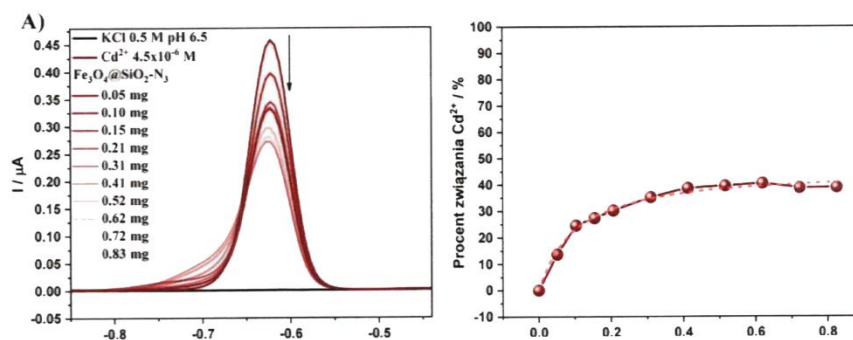


Ryc. 4. Zestawienie otrzymanych voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów A) Cd²⁺, B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₁



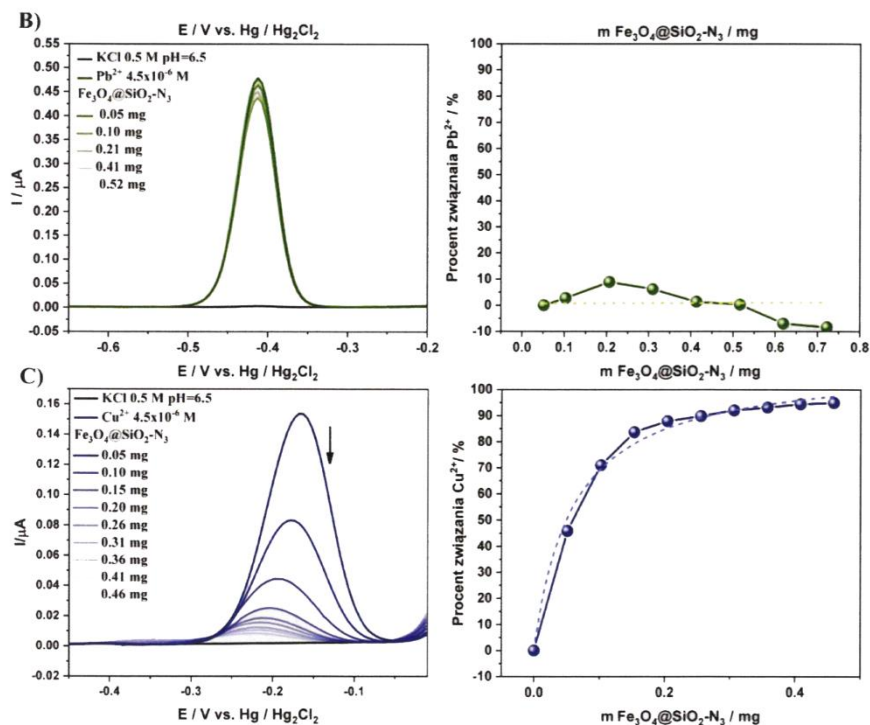
Ryc. 5. Zestawienie voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów A) Cd²⁺, B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₂

Na podstawie voltamogramów pokazanych na ryc. 6, które przedstawiają miareczkowanie jonów Cd²⁺, Pb²⁺ i Cu²⁺ za pomocą nanocząstek z trzema grupami aminowymi w łańcuchu zewnętrznym Fe₃O₄@SiO₂-N₃, można stwierdzić, że spadek intensywności pików, po dodaniu nanocząstek, obserwowany jest w przypadku jonów Cd²⁺ i Cu²⁺. Jednak najsilniejsze oddziaływanie rejestrowane są w przypadku wiązania Cu²⁺ przez Fe₃O₄@SiO₂-N₃, gdzie widoczne jest całkowite wygaszenie pików już po dodaniu około 0,5 mg nanocząstek (ryc. 6C), a procent wiązania jonów Cu²⁺ utrzymuje się na poziomie około 95%. Nieznaczny spadek intensywności pików obserwuje się po dodaniu około 0,8 mg nanocząstek do roztworu jonów Cd²⁺ (ryc. 6A), co odpowiada 17% wiązania jonów. Natomiast żadne oddziaływanie nie występują pomiędzy wiązaniem jonów Pb²⁺ z zastosowaniem Fe₃O₄@SiO₂-N₃. Nieznaczne zmiany intensywności pików Pb²⁺ występują w granicach błędu pomiarowego (ryc. 6B).



Ryc. 6. Zestawienie voltamogramów oraz wykresów zależności procentu wiązania jonów A) Cd²⁺, B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₃

A. Kulpa-Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, A. Koterwa, P. Niedziałkowski



Ryc. 6 cd. Zestawienie voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₃

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy zbadano szereg funkcjonalizowanych nanocząstek magnetytu typu rdzeń-otoczka Fe₃O₄@SiO₂-N_n użytych jako nowy nano-adsorbent wybranych jonów metali ciężkich Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ w wodnym roztworze 0,5 M KCl. Grupę analizowanych nanocząstek stanowiły cząstki o magnetycznym rdzeniu F₃O₄ pokryte krzemionką i w następnej kolejności modyfikowane grupami funkcyjnymi o różnej liczbie grup amionowych w łańcuchu zewnętrznym. W celu porównania zdolności wiązania serii

nanocząstek w 4,5 μM roztworach jonów Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ przeliczono procent wiązania dla określonej masy użytych nanocząstek (ryc. 7).

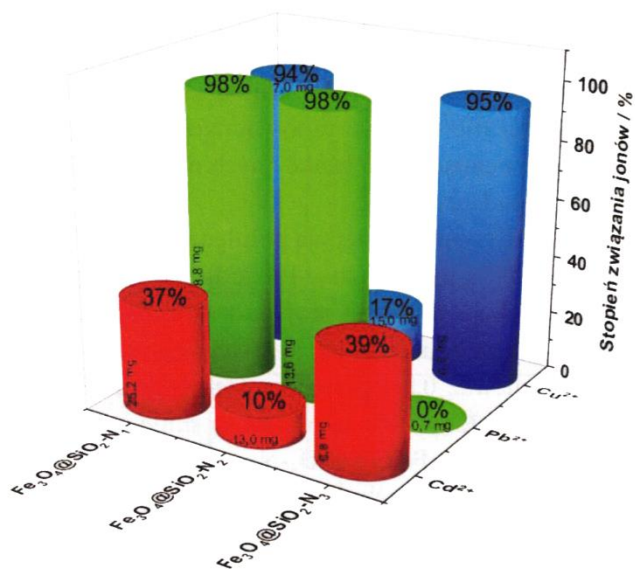
Między niesfunkcjonalizowanymi nanocząstkami magnetytu Fe₃O₄ a wskazanymi jonami nie obserwowano żadnych oddziaływań. Wskazuje to na konieczność obecności grup funkcyjnych na powierzchni wybranych magnetycznych nanoadsorbentów.

Najsłabsze oddziaływania występują pomiędzy każdym rodzajem nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N_n a jonami Cd²⁺. Po dodaniu znacznych ilości nanocząstek, dochodzących aż do 25 mg, stopień wiązania jonów osiąga zaledwie niecałe 40%. Jony kadmu najsilniej były wiązane przez nanocząstki typu Fe₃O₄@SiO₂-N₃, ponieważ 0,8 mg nanocząstek wystarczyło na związanie 39% zawartości jonów. Jony Pb²⁺ natomiast są silnie wiązane przez nanocząstki Fe₃O₄@SiO₂-N₁ oraz Fe₃O₄@SiO₂-N₂, gdzie stopień wiązania jonów dochodzi do 98%. Jednak potrzeba dużych ilości, od 8 do 13 mg nanocząstek, do osiągnięcia tak wysokiego poziomu wiązania.

W przypadku jonów Cu²⁺ najsilniejsze powinowactwo zaobserwowano wobec nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₁ i Fe₃O₄@SiO₂-N₃. Należy jednak zauważyć, że do związania około 95% jonów miedzi potrzeba 14-krotnie mniejszej masy nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₃ niż Fe₃O₄@SiO₂-N₁.

Nanocząstki typu Fe₃O₄@SiO₂-N₁ o masie 7–mg wykazują zbliżony stopień wiązania jonów Pb²⁺ i Cu²⁺ odpowiednio na poziomie 98 i 94%. Podczas gdy struktury Fe₃O₄@SiO₂-N₂ silnie wiążą jeden rodzaj jonów, około 14 mg nanocząstek wiąże 98% procent jonów Pb²⁺, nanoadsorbenty Fe₃O₄@SiO₂-N₃ najsilniej oddziałują z jonami miedzi, ponieważ zaledwie 0,8 mg nanocząstek wystarcza do niemalże całkowitego związania jonów. Na podstawie procentu wiązania danych jonów można domniemywać selektywność nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₂ wobec jonów Pb²⁺ oraz Fe₃O₄@SiO₂-N₃ wobec jonów Cu²⁺.

A. Kulpa-Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, A. Koterwa, P. Niedziałkowski



Ryc. 7. Diagram obrazujący zdolność wiązania jonów Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ przez określoną ilość nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N_n

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że badane nanocząstki typu Fe₃O₄@SiO₂-N_n są obiecującymi nanoadsorbentami jonów metali ciężkich ze względu na ich wysoką pojemność jonową oraz łatwość separacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Ponadto wykazana selektywność nanocząstek może stanowić podstawę tworzenia sensorów na wybrane jony.

5. Podziękowania

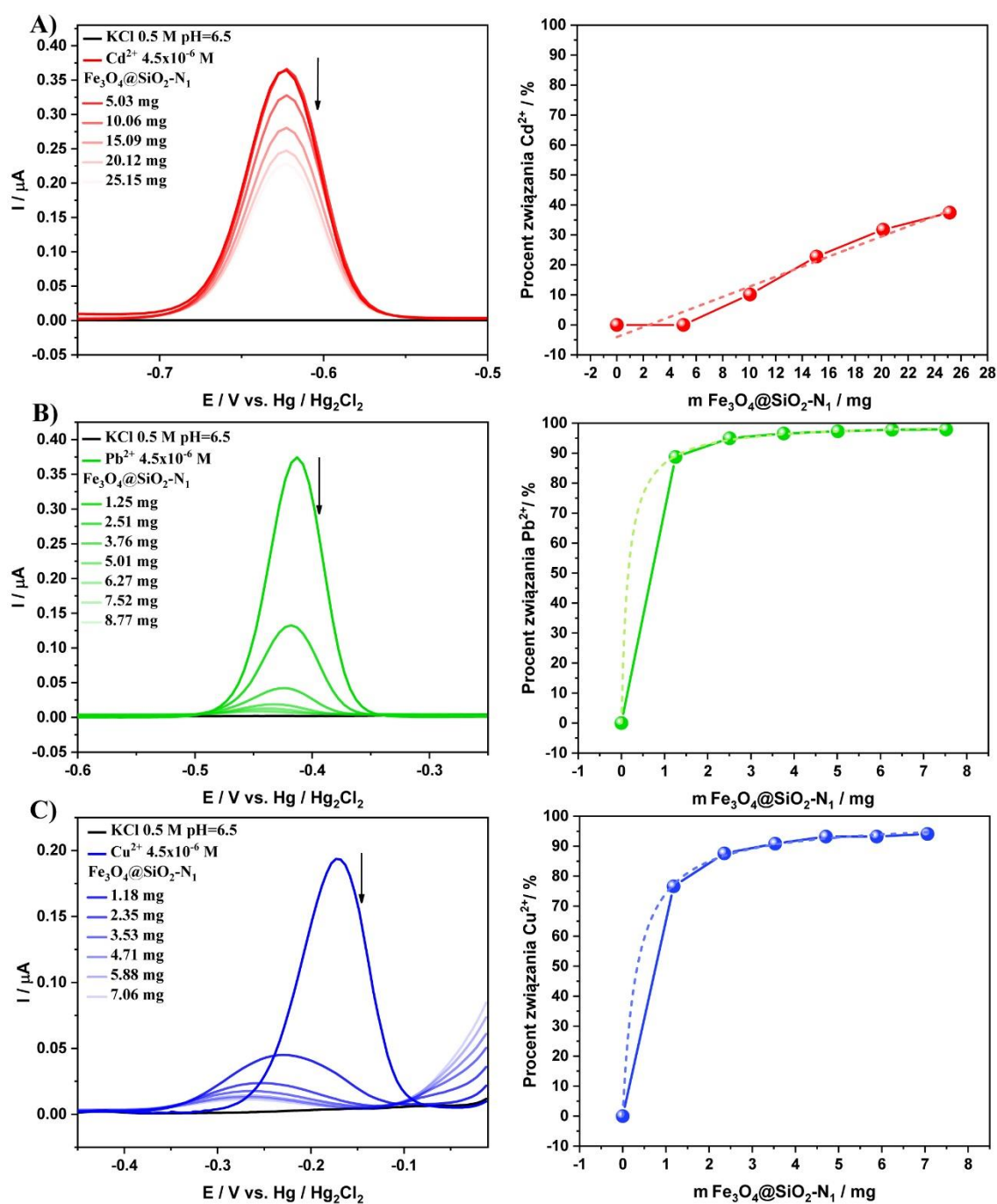
Podziękowania dla Uniwersytetu Gdańskiego za sfinansowanie projektu służącego rozwojowi Młodych Naukowców oraz Doktorantów. Decyzja nr BMN 539-T050-B890-21.

Literatura

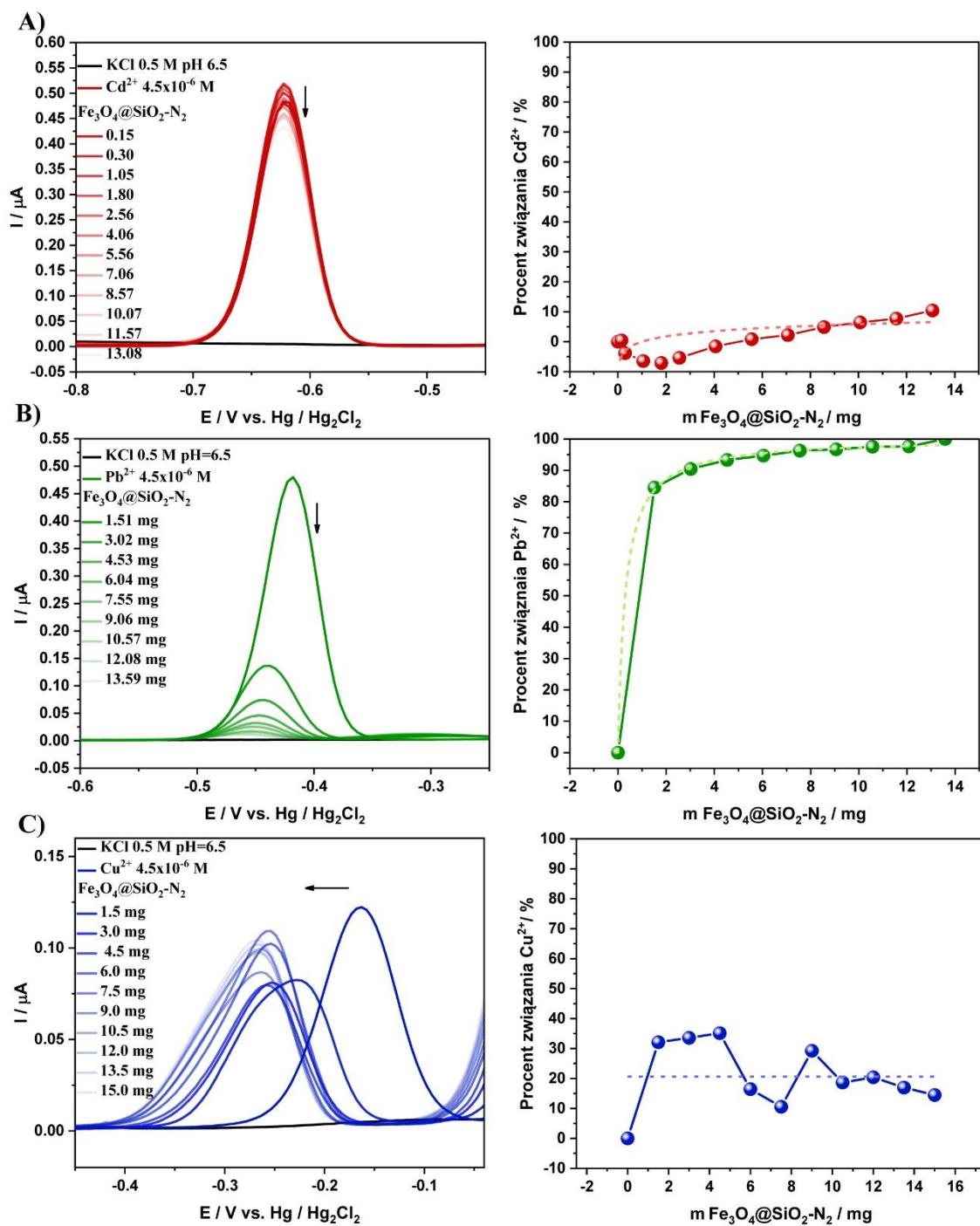
- [1] D. Chen, T. Awut, B. Liu, Y. Ma, T. Wang, I. Nurulla, Functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for removal of heavy metal ions from aqueous solutions, *E-Polym.* 16 (2016) 313–322.
- [2] H. Ali, E. Khan, I. Ilahi, Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation, *J. Chem.* 2019 (2019) e6730305.
- [3] B.E. Igiri, S.I.R. Okoduwa, G.O. Idoko, E.P. Akabuogu, A.O. Adeyi, I.K. Ejiogu, Toxicity and Bioremediation of Heavy Metals Contaminated Ecosystem from Tannery Wastewater: A Review, *J. Toxicol.* 2018 (2018) e2568038.
- [4] H. Bai, D. Liu, W. Zheng, L. Ma, S. Yang, J. Cao, X. Lu, H. Wang, N. Mehta, Microbially-induced calcium carbonate precipitation by a halophilic ureolytic bacterium and its potential for remediation of heavy metal-contaminated saline environments, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 165 (2021) 105311.
- [5] Z. Liao, Z. Zhao, J. Zhu, H. Chen, D. Meng, Complexing characteristics between Cu(II) ions and dissolved organic matter in combined sewer overflows: Implications for the removal of heavy metals by enhanced coagulation, *Chemosphere* 265 (2021) 129023.
- [6] M. Taseidifar, F. Makavipour, R.M. Pashley, A.F.M.M. Rahman, Removal of heavy metal ions from water using ion flotation, *Environ. Technol. Innov.* 8 (2017) 182–190.
- [7] D.-Q. Cao, X. Song, X.-M. Fang, W.-Y. Yang, X.-D. Hao, E. Iritani, N. Katagiri, Membrane filtration-based recovery of extracellular polymer substances from excess sludge and analysis of their heavy metal ion adsorption properties, *Chem. Eng. J.* 354 (2018) 866–874.
- [8] J.M. Reyna-González, G. Santos-Jurado, G. López-Reyes, M. Aguilar-Martínez, Effect of SCN⁻ and NO₃⁻ ions on the extraction of heavy metals from aqueous solutions with the ionic liquid trihexylammonium octanoate, *Sep. Purif. Technol.* 247 (2020) 116920.
- [9] R.-E. Dong, P. Kang, X.-L. Xu, L.-X. Cai, Z. Guo, Cation-exchange strategy for a colorimetric paper sensor: Belt-like ZnSe nanoframes toward visual determination of heavy metal ions, *Sens. Actuators B Chem.* 312 (2020) 128013.
- [10] I. Chakraborty, S.M. Sathe, C.N. Khuman, M.M. Ghangrekar, Bioelectrochemically powered remediation of xenobiotic compounds and heavy metal toxicity using microbial fuel cell and microbial electrolysis cell, *Mater. Sci. Energy Technol.* 3 (2020) 104–115.

A. Kulpa-Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, A. Koterwa, P. Niedziałkowski

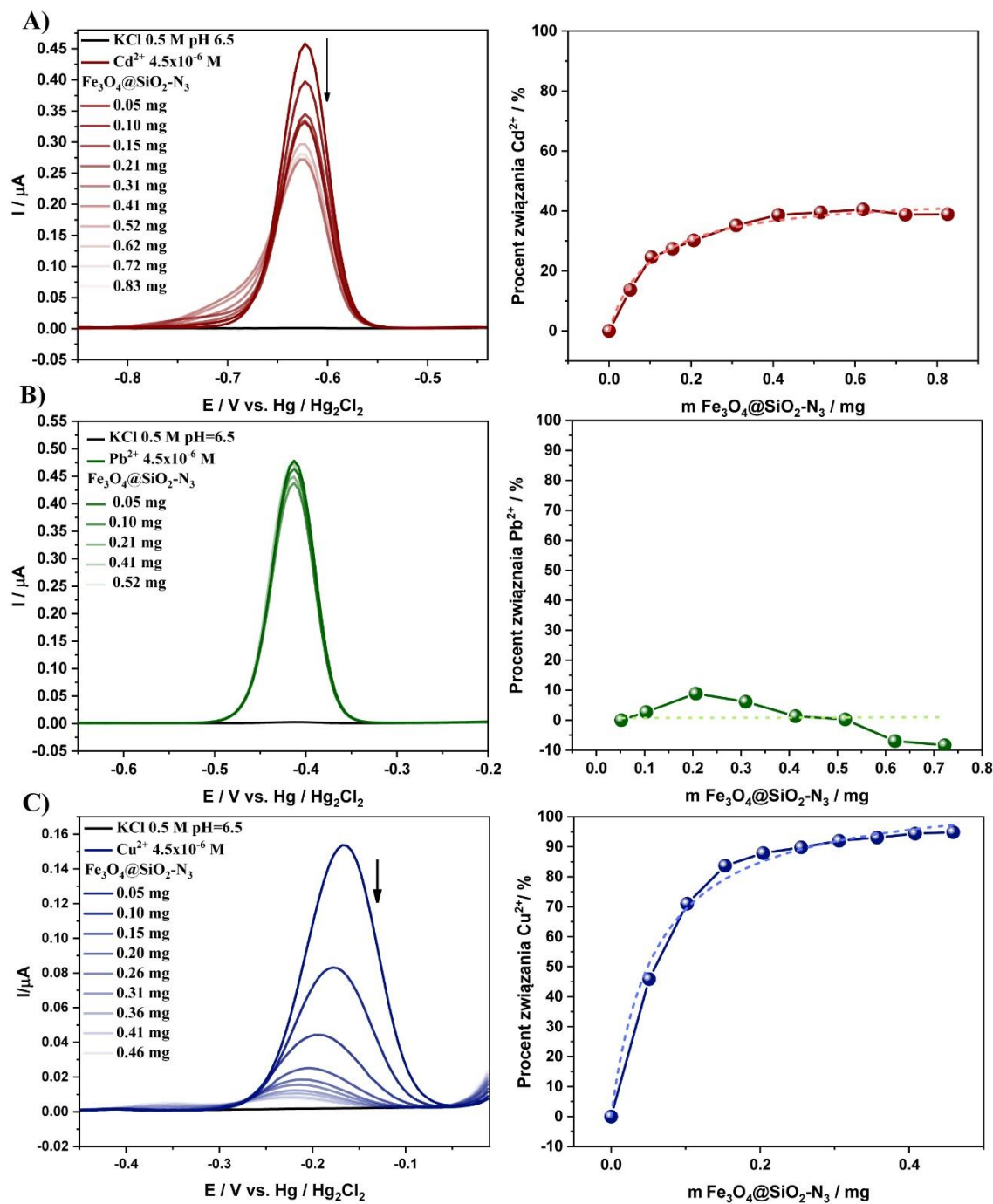
- [11] K.W. Soo, K.C. Wong, P.S. Goh, A.F. Ismail, N. Othman, Efficient heavy metal removal by thin film nanocomposite forward osmosis membrane modified with geometrically different bimetallic oxide, *J. Water Process Eng.* 38 (2020) 101591.
- [12] V. Dhiman, N. Kondal, ZnO Nanoadsorbents: A potent material for removal of heavy metal ions from wastewater, *Colloid Interface Sci. Commun.* 41 (2021) 100380.
- [13] S. Xue, Y. Xiao, G. Wang, J. Fan, K. Wan, Q. He, M. Gao, Z. Miao, Adsorption of heavy metals in water by modifying Fe_3O_4 nanoparticles with oxidized humic acid, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 616 (2021) 126333.
- [14] A. Kulpa, J. Ryl, G. Skowierzak, A. Koterwa, G. Schroeder, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Comparison of Cadmium Cd^{2+} and Lead Pb^{2+} Binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -EDTA Nanoparticles – Binding Stability and Kinetic Studies, *Electroanalysis* 32 (2020) 588–597.
- [15] A. Kulpa, J. Ryl, G. Schroeder, A. Koterwa, J. Sein Anand, T. Ossowski, P. Niedziałkowski, Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *J. Mol. Liq.* 314 (2020) 113677.
- [16] W.H.M. Abdelraheem, Z.R. Komy, N.M. Ismail, Electrochemical determination of Cu^{2+} complexation in the extract of *E crassipes* by anodic stripping voltammetry, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1105–S1110.



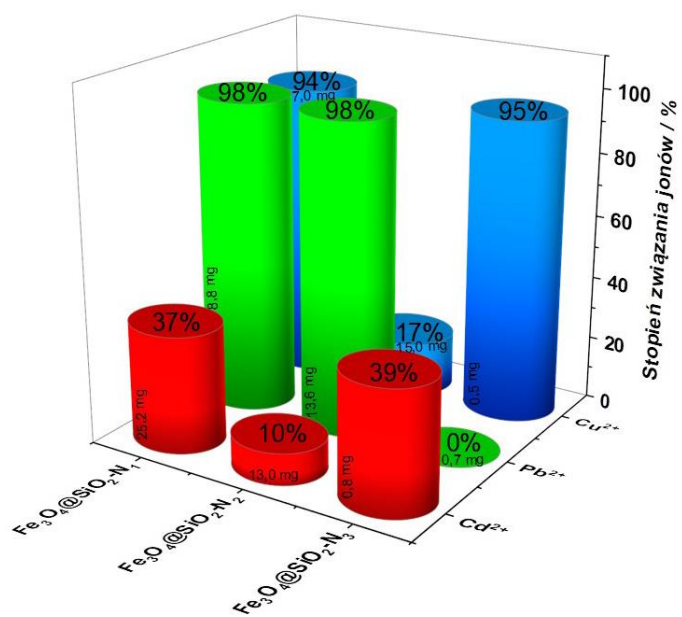
Rys. 1. Zestawienie otrzymanych voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów A) Cd²⁺, B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₁.



Rys. 2. Zestawienie voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów A) Cd^{2+} , B) Pb^{2+} , C) Cu^{2+} od masy dodanych nanocząstek $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-N}_2$.



Rys. 3. Zestawienie voltamogramów oraz wykresów zależności procentu związania jonów A) Cd²⁺, B) Pb²⁺, C) Cu²⁺ od masy dodanych nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N₃.



Rys. 4. Diagram obrazujący zdolność wiązania jonów Cd²⁺, Pb²⁺ oraz Cu²⁺ przez określoną ilość nanocząstek Fe₃O₄@SiO₂-N_n.

DOROBEK NAUKOWY I DZIAŁALNOŚĆ POZANAUKOWA

1. Publikacje z listy filadelfijskiej

1. **Kulpa-Koterwa A.**, Ryl J., Górnicka K., Niedziałkowski P.: New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain ($\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ - cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , *Journal of Molecular Liquids*, vol. 368, nr pt. B, 2022, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2022.120710, 100 punktów, IF (6,633)
2. **Kulpa-Koterwa A.**, Ossowski T., Niedziałkowski P.: Functionalized Fe_3O_4 nanoparticles as glassy carbon electrode modifiers for heavy metal ions detection – a mini review, *Materials*, vol. 14, nr 24, 2021, s. 1–15, DOI:10.3390/ma14247725, 140 punktów, IF (3,748)
3. **Kulpa A.**, Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ - EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616, 70 punktów, IF (3,223)
4. **Kulpa A.**, Ryl J., Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677, 100 punktów, IF (6,633)
5. Szczepańska E., Grobelna B., Ryl J., **Kulpa A.**, Ossowski T., Niedziałkowski P.: Efficient method for the concentration determination of Fmoc groups incorporated in the core-shell materials by Fmoc-glycine, *Molecules*, vol. 25, nr 17, 2020, s. 1–17, DOI:10.3390/molecules25173983, 140 punktów, IF (4,927)
6. Zarzeczńska D., Adamczyk-Woźniak A., **Kulpa A.**, Ossowski T., Sporzyński A.: Fluorinated boronic acids: acidity and hydrolytic stability of fluorinated phenylboronic acids, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2017, nr 38–39, 2017, s. 4493–4498, DOI:10.1002/ejic.201700546, 35 punktów, IF (2,524)

2. Rozdziały w monografii

1. **Kulpa-Koterwa A.**, Schroeder G., Ossowski T., Koterwa A., Niedziałkowski P.: Nanostruktury magnetyczne typu core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$ jako nowe adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki, vol. 3, 2022, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, ISBN 978-83-231-4836-4, s. 121–136, 20 punktów

2. **Kulpa A.**, Zarzechańska D., Niedziałkowski P., Koterwa A., Ossowski T.: Kwasowość oraz trwałość w roztworze dipodstawionych pochodnych kwasu fenyloboronowego, Na pograniczu chemii i biologii, vol. 39, 2019, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, ISBN 978-83-232-3593-4, s. 171–182, 20 punktów

3. Inne prace opublikowane

1. **Kulpa A.**: Dezynfekcja w dobie pandemii COVID-19, Chemia w Szkole, vol. 65, nr 6, 2020, s. 19–21, 5 punktów
2. **Kulpa A.**, Szczepańska E., Koterwa A.: Nanocząstki magnetyczne w oczyszczaniu środowisk wodnych z jonów metali ciężkich, Laborant, nr 14, 2020
3. Szczepańska E., **Kulpa A.**, Grobelna B.: Właściwości optyczne nanocząstek, Laborant, nr 14, 2020

4. Wystąpienia konferencyjne

4.1. Referaty

Współautorka 18 komunikatów ustnych na konferencjach krajowych, w tym prezentowałam:

1. **Kulpa-Koterwa A.**, Koterwa A., Niedziałkowski P.: Nowe nanoadsorbenty jonów metali ciężkich na bazie magnetycznego tlenku żelaza i cyklicznego $\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2)_n$, IV Konferencja Naukowa "Chemia-Biznes-Środowisko", 2022
2. **Kulpa-Koterwa A.**, Adamska E., Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Optymalizacja warunków modyfikacji elektrody GC sfunkcjonalizowanymi nanocząstkami Fe_3O_4 w celu efektywnej detekcji wybranych analitów, II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 2021
3. **Kulpa-Koterwa A.**, Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Wykorzystanie nanostruktur opartych na nanocząstkach Fe_3O_4 w celu stworzenia sensora elektrochemicznego – optymalizacja warunków modyfikacji elektrody, XIV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 2021
4. **Kulpa-Koterwa A.**, Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Elektroda GC modyfikowana nanocząstkami magnetycznymi typu rdzeń-otoczka opartymi na Fe_3O_4 – charakterystyka, VI Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 2021
5. **Kulpa A.**, Koterwa A., Szczepańska E., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Nanoadsorbenty typu core-shell oparte na magnetycznym rdzeniu tlenku żelaza, I Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 2020

6. **Kulpa A.**, Koterwa A., Szczepańska E., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Elektrochemiczne badania zdolności wiążących nanomateriałów magnetycznych, I Ogólnopolskie Sympozjum Studentów Chemii "UWiedzeni Chemią", 2020
7. **Kulpa A.**, Zarzeczńska D., Ramotowska S., Ossowski T.: Kwasowość oraz trwałość w roztworze dipodstawionych pochodnych kwasu fenylboronowego, XVII Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów "Na Pograniczu Chemii i Biologii", 2019
8. **Kulpa A.**, Zarzeczńska D., Ossowski T.: Właściwości kwasowo-zasadowe fluoropochodnych kwasu fenylboronowego – badania spektroskopowe i potencjometryczne, VI Ogólnopolskie Seminarium "Postępy w chemii boru", 2019
9. **Kulpa A.**, Koterwa A., Zarzeczńska D., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Nanocząstki magnetyczne $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-EDTA}$ jako adsorbenty jonów Cd^{2+} – badania elektrochemiczne, II Konferencja Naukowa "Chemia-Biznes-Środowisko", 2019

4.2. Postery

Współautorka 21 posterów na konferencjach krajowych i 2 posterów na konferencjach międzynarodowych, w tym prezentowałam:

1. **Kulpa-Koterwa A.**, Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Wykorzystanie nanostruktur $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-N}_x$ o różnej ilości grup aminowych w łańcuchu zewnętrznym do oznaczania jonów Cd^{2+} , Pb^{2+} i Cu^{2+} , VI Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 2021
2. **Kulpa-Koterwa A.**, Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Modyfikacja elektrody GC z wykorzystaniem magnetycznych nanostruktur Fe_3O_4 , III Konferencja Naukowa "Chemia-Biznes-Środowisko", 2021
3. **Kulpa-Koterwa A.**, Niedziałkowski P., Koterwa A., Ossowski T.: Modyfikacja powierzchni elektrody GC magnetycznymi nanostrukturami typu core-shell – badania elektrochemiczne, e-Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2020
4. **Kulpa A.**, Koterwa A., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Nanomateriały magnetyczne Fe_3O_4 jako adsorbenty jonów metali ciężkich, XVI Wrocławskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, 2020
5. **Kulpa A.**, Zarzeczńska D., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Badanie właściwości wiążących magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza modyfikowanych grupami aminowymi, XIII Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie, 2019
6. **Kulpa A.**, Zarzeczńska D., Szczepańska E., Ramotowska S., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Nanocząstki magnetyczne tlenku żelaza jako kompleksony jonów kadmu(II), VII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 2019

7. **Kulpa A.**, Niedziałkowski P., Szczepańska E., Ossowski T.: Nowe nanomateriały magnetyczne o potencjalnych zastosowaniach sensorycznych, XXII Zjazd Zimowy Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, 2019
8. **Kulpa A.**, Cirocka A., Zarzeczkańska D., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Zastosowanie magnetycznych nanocząstek (Fe_3O_4) w celu jednoczesnego oznaczenia jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} metodami elektrochemicznym, IV Interdyscyplinarna Akademicka Konferencja Ochrony Środowiska, 2019
9. **Kulpa A.**, Zarzeczkańska D., Ramotowska S., Ossowski T.: Nanocząstki w kosmetyce, I Konferencja Naukowa "Chemia-Biznes-Środowisko", 2018
10. **Kulpa A.**, Zarzeczkańska D., Koterwa A., Ossowski T.: Stabilność w roztworze tetrafluoropochodnych kwasu fenyloboronowego, II Konferencja Doktorantów Pomorza "BioMed Session", 2018

5. Uczestnictwo w projektach i grantach

1. Stypendystka grantu NCN SonataBis 10 pt. „Technologia addytywnego wytwarzania elektroaktywnych przestrzennych struktur z kompozytów polilaktydu wzmacnianego diamentem”, UMO-2020/38/E/ST8/00409, marzec 2022-czerwiec 2022
2. Kierowanie projektami badawczymi w ramach badań młodych naukowców oraz doktorantów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego BMN:
 - pt. „Nanocząstki magnetyczne typu rdzeń-otoczka $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-A12C4$ jako adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} – otrzymywanie, modyfikacja oraz badania elektrochemiczne”, nr 539-T050-B019-22, 2022
 - pt. „Detekcja wybranych jonów metali ciężkich oraz antybiotyków na elektrodzie GC modyfikowanej magnetycznymi nanostrukturami typu rdzeń-otoczka $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2-N_n$ ”, nr 539-T050-B890-21, 2021
 - pt. „Modyfikacja i charakterystyka materiałów elektrodowych za pomocą nanostruktur typu rdzeń-otoczka opartych na magnetycznym tlenku żelaza w celu detekcji wybranych analitów”, nr 539-T050-B460-20, 2020
 - pt. „Otrzymywanie, modyfikacja i charakterystyka właściwości magnetycznych nanocząstek tlenku żelaza (Fe_3O_4)”, nr 538-8210-B281-18, 2019
3. Opiekunka warsztatów chemicznych w ramach projektu „Z CHEMIĄ NA PRZÓD – rozwój kompetencji podopiecznych placówek wsparcia dziennego poprzez udział w działaniach dydaktycznych realizowanych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego” w roku akademickim 2018/19

6. Nagrody i osiągnięcia

1. III miejsce w konkursie na najlepszy komunikat ustny z badań własnych wygłoszony podczas konferencji naukowej "Chemia-Biznes-Środowisko" w dniach 24–25 czerwca 2022 r. w Gdańsku.
2. I miejsce w kategorii plakat naukowy podczas VI Interdyscyplinarnej Akademickiej Konferencji Ochrony Środowiska w dniach 22–24 września 2021 r. w Gdańsku.
3. Nagroda Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego za najlepszą pracę magisterską obronioną na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w roku akademickim 2017/18.
4. Zajęcie 3 lokaty ze względu na osiągnięte w toku studiów wyniki w nauce absolwentów Kierunku Chemia, Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w roku akademickim 2017/18.

7. Działalność pozanaukowa

1. Przewodnicząca Rady Doktorantów Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w latach 2021–2024.
2. Współautorka artykułu w Gazecie Uniwersyteckiej (wydanie nr 3 (176) marzec 2022, ISSN 1689–4723) przedstawiającego działalność Katedry Chemii Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.
3. Członek Rady Wydziału w grupie doktorantów w latach 3.11.2021 r. – 31.08.2024 r.
4. Członek Uczelnianej Komisji Stypendialnej ds. Doktorantów na Wydziale Chemii w latach 2021–2024.
5. Udział w organizacji części laboratoryjnej II etapu Ogólnopolskiej Olimpiady Chemicznej w Okręgu Gdańskim w latach 2019–2022.
6. Udział w organizacji Dnia Otwartego Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w latach 2019–2021.
7. Prowadząca warsztaty chemiczne z chemii ogólnej i nieorganicznej pt. „Reakcje chemiczne w laboratorium” oraz „Pierwiastki chemiczne i ich rodzaje” dla uczniów liceów w roku 2019.

OŚWIADCZENIA

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na konceptualizacji, pomocy w planowaniu badań oraz redakcji manuskryptu.

Paweł Niedziałkowski

dr hab. Paweł Niedziałkowski
profesor Uniwersytetu Gdańskiego

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej

prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
tadeusz.ossowski@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na konsultacji przy planowaniu badań elektrochemicznych.

KIEROWNIK
KATEDRY CHEMII ANALITYCZNEJ
prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski

dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Politechnika Gdańska
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Zakład Elektrochemii i Fizykochemii Powierzchni
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
jacryl@pg.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na wykonaniu badań techniką spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), interpretacji otrzymanych wyników oraz ich opisanu w manuskrypcie.



prof. dr hab. Grzegorz Schroeder
Uniwersytet im Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Chemii
Zakład Chemii Supramolekularnej
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8
61-614 Poznań
schroede@amu.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

1. **Kulpa A.**, Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., **Schroeder G.**, Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na syntezie badanych nanocząstek oraz napisaniu części manuskryptu w tym zakresie.

2. **Kulpa A.**, Ryl J., Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677

polegał na syntezie badanych nanocząstek oraz napisaniu części manuskryptu w tym zakresie.

3. **Kulpa-Koterwa A.**, Schroeder G., Ossowski T., Koterwa A., Niedziałkowski P.: Nanostruktury magnetyczne typu core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ jako nowe adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki /Szłyk Edward [i in.] (red.), vol. 3, 2022, *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika*, ISBN 978-83-231-4836-4, s. 121–136

polegał na syntezie badanych nanocząstek.

Grzegorz Schroeder

mgr Adrian Koterwa
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
adrian.koterwa@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na współdziale w opracowaniu części danych pomiarowych.

Koterwa Adrian

mgr Grzegorz Skowierzak
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63,
80-308 Gdańsk
grzegorz.skowierzak@phdstud.ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Skowierzak G., Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Comparison of cadmium Cd^{2+} and lead Pb^{2+} binding by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -EDTA nanoparticles – binding stability and kinetic studies, *Electroanalysis*, vol. 32, nr 3, 2020, s. 588–597, DOI:10.1002/elan.201900616

polegał na współudziale w opracowaniu części danych pomiarowych.

Grzegorz Skowierzak

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677

polegał na konceptualizacji, pomocy w planowaniu badań oraz redakcji manuskryptu.



dr hab. Paweł Niedziałkowski
profesor Uniwersytetu Gdańskiego

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej

prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
tadeusz.ossowski@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions captured by Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, Journal of Molecular Liquids, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677

polegał na konsultacji w planowaniu badań elektrochemicznych.


KATEDRY CHEMII ANALITYCZNEJ
Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski

dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Politechnika Gdańska
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Zakład Elektrochemii i Fizykochemii Powierzchni
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
jacryl@pg.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., **Ryl J.**, Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedzialkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} ions captured by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677

polegał na wykonaniu badań techniką spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), interpretacji otrzymanych wyników oraz ich opisaniu w manuskrypcie.



mgr Adrian Koterwa
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
adrian.koterwa@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa A., Ryl J., Schroeder G., Koterwa A., Sein Anand J., Ossowski T., Niedziałkowski P.: Simultaneous voltammetric determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions captured by Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanostructures of various outer amino chain length, *Journal of Molecular Liquids*, vol. 314, 2020, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2020.113677

polegał pomocy w analizie oraz części wizualizacji wyników badań.

Koterwa Adrian

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

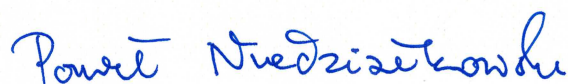
Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Ryl J., Górnicka K., Niedziałkowski P.: New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Journal of Molecular Liquids, vol. 368, nr pt. B, 2022, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2022.120710

polegał na konceptualizacji, syntezie nanocząstek, pomocy w planowaniu badań oraz redakcji manuskryptu.



dr hab. Paweł Niedziałkowski
profesor Uniwersytetu Gdańskiego
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej

dr hab. inż. Jacek Ryl, prof. PG
Politechnika Gdańska
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
Zakład Elektrochemii i Fizykochemii Powierzchni
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
jacryl@pg.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Ryl J., Górnicka K., Niedziałkowski P.: New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-cyclen}$) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , *Journal of Molecular Liquids*, vol. 368, nr pt. B, 2022, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2022.120710

polegał na wykonaniu badań techniką spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), interpretacji otrzymanych wyników oraz ich opisanu w manuskrypcie.



dr inż. Karolina Górnicka
Politechnika Gdańska
Instytut Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej
ul. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
karolina.gornicka@pg.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Ryl J., Górnicka K., Niedziałkowski P.: New nanoadsorbent based on magnetic iron oxide containing 1,4,7,10-tetraazacyclododecane in outer chain ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -cyclen) for adsorption and removal of selected heavy metal ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , *Journal of Molecular Liquids*, vol. 368, nr pt. B, 2022, s. 1–11, DOI:10.1016/j.molliq.2022.120710

polegał na wykonaniu badań techniką XRD, interpretacji otrzymanych wyników oraz ich opisanu w manuskrypcie.

*Górnicka
Karolina*

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

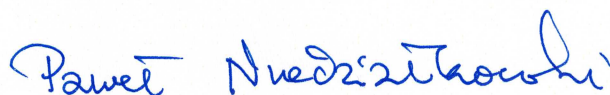
Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Koterwa A., Niedziałkowski P.:
Nanostruktury magnetyczne typu core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ jako nowe adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki /Szlyk Edward [i in.] (red.), vol. 3, 2022, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, ISBN 978-83-231-4836-4, s. 121–136

polegał na konceptualizacji, pomocy w planowaniu badań oraz redakcji manuskryptu.



dr hab. Paweł Niedziałkowski
profesor Uniwersytetu Gdańskiego

Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej

prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
tadeusz.ossowski@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Koterwa A., Niedziałkowski P.:
Nanostruktury magnetyczne typu core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ jako nowe adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki /Szłyk Edward [i in.] (red.), vol. 3, 2022, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, ISBN 978-83-231-4836-4, s. 121–136

polegał na konsultacji w planowaniu badań elektrochemicznych.


KIEROWNIK
KATEDRY CHEMII ANALITYCZNEJ
Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski

mgr Adrian Koterwa
Uniwersytet Gdański
Wydział Chemii
Katedra Chemii Analitycznej
Pracownia Chemii Supramolekularnej
ul. Wita Stwosza 63
80-308 Gdańsk
adrian.koterwa@ug.edu.pl

Gdańsk, 28.11.2023

OŚWIADCZENIE

Jako współautor publikacji wchodzącej w skład rozprawy doktorskiej mgr Amandy Magdaleny Kulpa-Koterwa oświadczam, że mój wkład w publikację:

Kulpa-Koterwa A., Schroeder G., Ossowski T., Koterwa A., Niedziałkowski P.:
Nanostruktury magnetyczne typu core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-N}_n$ jako nowe adsorbenty jonów metali ciężkich Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz Cu^{2+} – badania elektrochemiczne, Na pograniczu chemii, biologii i fizyki /Szłyk Edward [i in.] (red.), vol. 3, 2022, *Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikołaja Kopernika*, ISBN 978-83-231-4836-4, s. 121–136

polegał na współudziale w opracowaniu części danych pomiarowych.

Koterwa Adrian