

## Формирование и сорбционные свойства препаратов бинарных ферроцианидов железа и меди на угольной матрице

В. А. ШУМИЛИН, В. А. СОБЧЕНКО

Предложен новый методический подход синтеза препаратов бинарных ферроцианидов на матрице древесного активированного угля.

Приводится анализ ИК-Фурье спектров, результатов рентгеноструктурного анализа, а также экспериментальные результаты исследований по блокированию радионуклидов цезия в модельном водно-солевом растворе. Высказано предположение о различном фазовом состоянии бинарных препаратов в зависимости от намечаемого массового соотношения ферроцианидов меди и железа в процессе синтеза.

**Ключевые слова:** Ферроцианиды железа и меди, угольная матрица, коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$ , водно-солевой раствор, бинарная структура препаратов.

A new methodical approach on synthesis of binary ferrocyanides on charcoal matrix is offered. The results of X-ray crystal analysis, the experimental results of investigations on blocking of cesium radionuclides in the modeling water-saline solution are given in the article. It is expected that a different phase state of binary materials, depending on the mass ratio of copper and ferric ferrocyanides in the course of synthesis.

**Keywords:** ferric and copper ferrocyanides, carbon matrix, distribution factor of  $^{137}\text{Cs}$ , water-saline solution, material binary structure.

### Введение

Как показывает практика, в процессе эксплуатации атомных электростанций нет полной гарантии их безаварийной работы, равно как и гарантий в целостности объектов по захоронению радиоактивных отходов. Недавние события на АЭС Фукусима-1 подтвердили, сколь серьезным в обозначенной проблеме может являться и фактор природных катастроф.

В этой связи, определенную научно-практическую значимость имеет исследования, направленные на разработку новых методических и технологических подходов синтеза отечественных блокирующих препаратов для применения в случае возникновения чрезвычайных ситуаций, связанных с загрязнением обширных территорий радионуклидами цезия.

В последнее время в исследованиях по созданию новых типов цезий избирательных сорбционных материалов, достаточно широко представлены технологические подходы по формированию матричных препаратов на основе ферроцианидов переходных металлов. В качестве матриц использовались природные алюмосиликаты [1, 2], гидроксид циркония [3], гидратированный диоксид титана [4], древесная целлюлоза [5, 6], металлосодержащие углеродные волокна [7], синтетические и искусственные полимерные материалы [8]. Несмотря на широкий ассортимент применяемых матриц, объединяющим в указанных работах является использование моно-форм активного начала в виде нормальных ферроцианидов железа, меди, никеля, кобальта или их смешанных солей с калием.

Возможность синтеза бинарных ферроцианидов, т.е. препаратов, содержащих два переходных металла, была показана еще в монографии [9]. Следует отметить, что фундаментальные исследования в этом направлении проводятся в Казанском государственном технологическом университете с целью создания новых типов молекулярных ферромагнетиков [10].

### Материалы и методы

В качестве матрицы в наших исследованиях был использован древесный активированный уголь с фракцией 50-100 мкм, навески которого вводили в колбу на магнитной мешалке с титрованными 0, 01M растворами смеси ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , после чего в суспензию

быстро заливали эквимолекулярное количество раствора ферроцианида лития. После разделения фаз образцы сушили при естественной влажности; маточные растворы контролировали на отсутствие качественных реакций по соответствующим ионам. В результате были получены препараты бинарных средних ферроцианидов с массовой долей  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в интервале  $0 \div 100\%$  (соответственно,  $100 \div 0\%$  по отношению к  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). Кроме того, получали аналогичную группу препаратов, в которых после формирования бинарных ферроцианидов на поверхности угля в суспензию вводили раствор хлорида калия и, таким образом, проводили модифицирование.

Состав водно-солевого раствора, методика сорбционного статического контакта и определения коэффициентов распределения ионов  $^{137}\text{Cs}$  описаны в работе [11].

Изучение морфологии и дисперсности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе «VEGA II» LSH фирмы TESCAN (Чехия). Токопроводимость образцов обеспечивалось нанесением покрытия на основе золота с помощью установки ионной металлизации JFC – 1100 фирмы JEOL (Япония).

Для исследования применялся метод молекулярной спектроскопии в ИК-области спектра. Образцы отбирались пинцетом под микроскопом "МБС-10". Спектры получали на ИК-Фурье спектрофотометре "FTIR-8601 PC" фирмы "SHIMADZU" с алмазной кюветой "5<sup>x</sup> beam condenser, p/n 8950 series" фирмы "Graseby specac" с разрешением  $8 \text{ см}^{-1}$  (аподизация Хаппа-Гензеля) после усреднения накопленных спектрограмм содержащих 64 сканирования. Спектры были записаны в диапазоне  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  при использовании DTGS-детектора.

Фазовый состав препаратов изучали методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра "ДРОН 4-13". Излучение рентгеновской трубки –  $\text{CoK}\alpha$ ; фильтр – Fe; монохроматор – отсутствует;  $U = 40 \text{ кВ}$ ;  $I = 25 \text{ мА}$ ; образец не вращался. Регистрация общего спектра проводилась в интервалах углов  $2\theta^0$ :  $10, 00 - 80, 00$  с шагом  $0, 1^0$ .

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлен фрагмент частицы древесного активированного угля с иммобилизованными частицами бинарного ферроцианида  $n\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times m\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , которые локализуются на внутренней поверхности сосудов в виде частиц размером  $0, 5-3 \text{ мкм}$ .



Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы древесного активированного угля с нанесенным препаратом бинарного ферроцианида

По результатам исследований установлено, что наиболее высокий коэффициент распределения имеют препараты с массовой долей ферроцианида меди в бинарном ферроцианиде 70–75 % ( $K_d(^{137}\text{Cs}) = 10^6 \text{ см}^3 / \text{г}$ ) в пересчете на активное начало, что значительно превосходит показатель  $K_d(^{137}\text{Cs}) = 3,4 \cdot 10^4$  для известного препарата «Ферроцин». Достаточно высокими значениями  $K_d$  обладают препараты с массовой долей ферроцианида меди 30–35%.

Если предположить, что в процессе синтеза формируется простая смесь ферроцианидов железа и меди, то должен выполняться принцип аддитивности, т.е. коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  в любой точке равен сумме вкладов компонентов, в зависимости от массовой доли каждого из них. Полученные нами экспериментальные значения  $K_d(^{137}\text{Cs})$  оказались достоверно выше. На рисунке 2 показаны величины коэффициента нарушения аддитивности  $\alpha = K_d^{\text{эксп}} / K_d^{\text{расч}}$ .

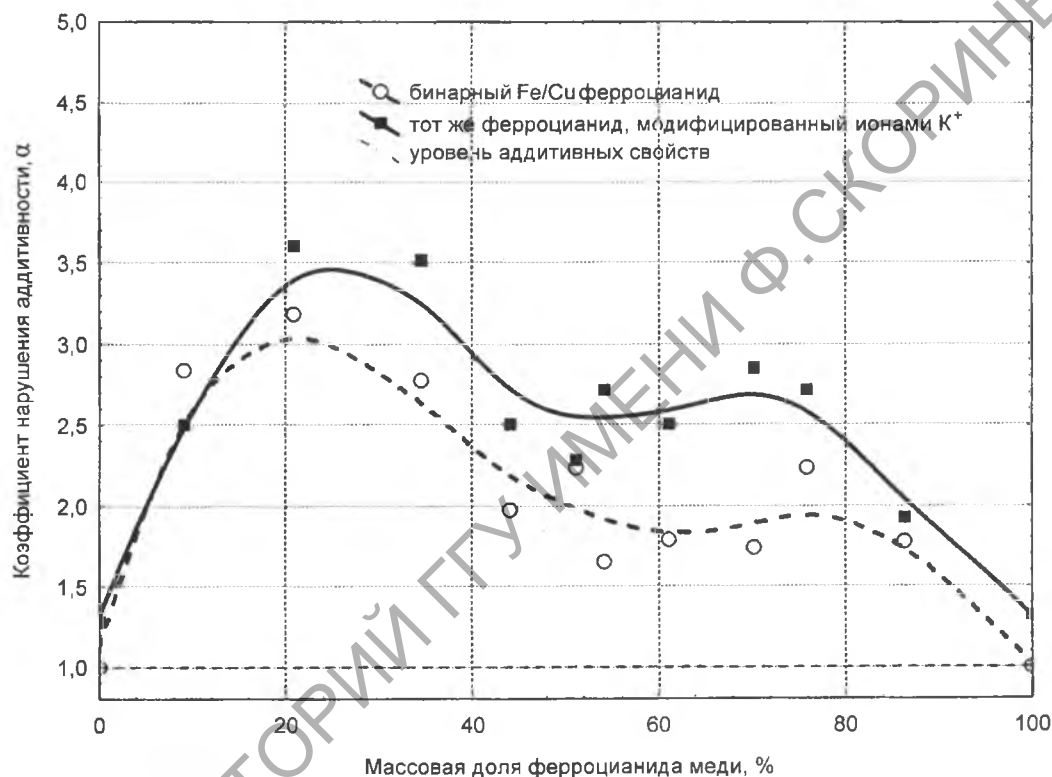
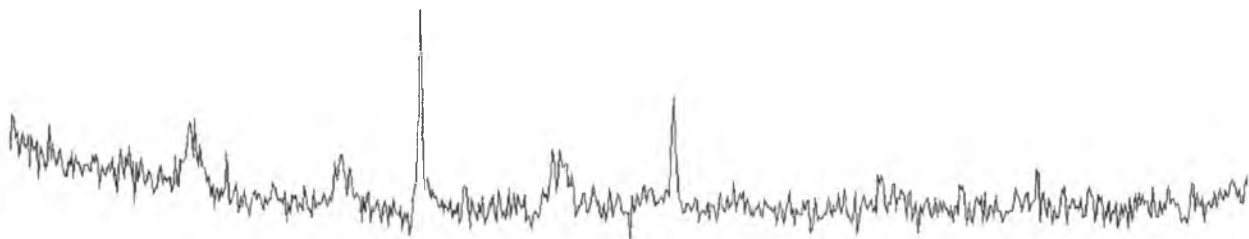


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента нарушения аддитивности от массовой доли ферроцианида меди в бинарном ферроцианиде

Весьма важно отметить, что в области валентных колебаний нитрильной группы на ИК-Фурье спектрах образца состава  $2 \text{ Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  наблюдается ярко выраженный дублет 2098 и 2064  $\text{см}^{-1}$ . Указанный состав соответствует примерно равной массовой доле компонентов, а данные полосы поглощения характерны для чистых препаратов ферроцианидов меди и железа, соответственно [9]. Именно эта область по значениям  $K_d(^{137}\text{Cs})$  ближе всего к уровню аддитивности (рисунок 2). В препаратах, где массовая доля одного из компонентов доминирует, полоса поглощения валентных колебаний нитрильной группы имеет несколько растянутый синглет и находится в пределах от 2090–2095  $\text{см}^{-1}$ , т.е. расположена в промежуточной области.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, пики дифракции бинарного препарата с массовой долей ферроцианида меди около 50 % (рисунок 5) представляют собой суперпозицию (наложение) пиков дифракции индивидуальных препаратов средних ферроцианидов (рисунки 3, 4). В препаратах с доминированием одного из компонентов суперпозиция не обнаружена, а пики дифракции соответствуют компоненту с большей массовой долей со снижением интенсивности пика (степени кристалличности).

Рисунок 3 – Общий вид дифрактограммы образца  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Рисунок 4 – Общий вид дифрактограммы образца  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Рисунок 5 – Общий вид дифрактограммы образца  $2 \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие предположения о характере формирования структур бинарных ферроцианидов железа и меди. Быстрый синтез из сантимольярных растворов (массовая доля препаратов в материале около 5 %) при наличии активно сорбирующей угольной матрицы могут создавать два эффекта. Первый – довольно высокая дисперсность частиц (0,5–3 мкм); второй – различное фазовое состояние бинарных препаратов в зависимости от намечаемого массового соотношения ферроцианидов меди и железа. При доминировании какого-либо ферроцианида ( $\approx 90\%$ ) формируется твердый раствор (рисунок 2), где для ионов калия пространство ограничено. Именно поэтому эффект за счет их ионного обмена весьма незначителен (как и в моно-препаратах).

В области с равными массовыми долями компонентов достигается состояние, близкое к полному фазовому разделению. Эта область ближе всего к линии аддитивности (рисунок 2). Однако межфазный слой имеет некоторый свободный объем, способный по стерическим факторам ускорять сорбцию гидратированных ионов  $^{137}\text{Cs}$  или ионный обмен с калием, которому появляется пространство при модификации. Наконец, в области 70–80 % каждого из ферроцианидов реализуется состояние незавершенного фазового разделения компонентов, где скорость сорбции наибольшая, ввиду формирования неравновесной (метастабильной) структуры с диффузным переходным слоем. Применительно к спиноподобному распаду – это состояние между бинадалью и спиноподобным. Реализация этого состояния будет еще зависеть от температуры. Вышеописанное предположение находит подтверждение в том, что модификация ионами калия не приводит к изоморфному замещению ионов железа или меди, по-

скольку ни в одном из синтезов модифицированных форм не наблюдались положительные качественные реакции по указанным ионам в маточных растворах.

### Литература

1. Нестеренко В.С., Рачковская Л.Н., Будагов Р.С. Эффективность использования синтетического углеродно-минерального сорбента при комбинированных радиационно-термических поражениях // Эксперим. клин. фармакол. – 1995. – Т.58, №5. – С.65-67.
2. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Викарчук Б.М. Оценка селективности сорбции ионов токсичных металлов композиционным сорбентом «Ультрасорб» и его компонентами // Эфферентная терапия. – 2001. – Т.7, №1. – С.60-63.
3. Шарьгин Л.М., Муромский А.Ю., Калягина М.Л. Структура и свойства селективного к цезию гранулированного неорганического катионообменника // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6, Вып.6. – С. 965-971.
4. Воронина А.В., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. Оценка статических характеристик ферроцианидов на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5» // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6, Вып.6. – С. 960 – 964.
5. Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, Вып.5. – С. 627- 632.
6. Ремез В.П., Зеленин В.И., Смирнов А.Л. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ® // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т.9, Вып.5. – С. 739- 744.
7. Авраменко В.А., Железнов В.В., Сокольницкая Т.А. Строение и свойства ферроцианидных сорбентов на основе металлсодержащих углеродных волокон // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6, Вып.6. – С. 899- 904.
8. Тиньгаева Е.А., Зильберман М.В. Синтез и свойства органоминеральных сорбентов // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, Вып. 9. – С. 1440-1443.
9. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б. Химия ферроцианидов. – М. : Наука, 1971. – 320с.
10. Михайлов О.В. Иммобилизация (dd) гетероядерных гексацианоферратов (II) в желатиновой матрице // Известия Академии Наук (Сер. Хим.), – 2008. – Т. 57, № 1. – С. 8 – 17 (обзор).
11. Корытко О.В., Пролесковский Ю.А., Шумилин В.А. Структура и ионообменные свойства комбинированных ферроцианидов переходных металлов / Свиридовские чтения: Сборник статей. – Мн.:Изд-во БГУ, 2005. – Вып. 2. – С.34-39.