

Сорбционные свойства препаратов бинарных ферроцианидов железа и цинка на угольной матрице

В.А. ШУМИЛИН, В.А. СОБЧЕНКО

Изучены сорбционные свойства препаратов бинарных ферроцианидов железа и цинка 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 цинка и железа в процессе синтеза.

Ключевые слова: бинарные ферроцианиды железа и цинка, активированный уголь, водно-солевой раствор, сорбция ^{137}Cs , коэффициент распределения, локальные дефектные структуры.

The sorption properties of iron and zinc binary ferrocyanides in the matrix of wood activated carbon are analyzed in the article. It provides the analysis of the IR-Fourier spectra, the results of x-ray structural analysis, as well as experimental research results in the blocking of cesium radionuclides in the modeling of water-salt mortar. There is suggested a different phase state of the binary drugs depending on the intended mass ratio of zinc and iron ferrocyanides in the process of synthesis.

Keywords: binary iron-zinc ferrocyanides, activated carbon, water-salt solution, ^{137}Cs sorption, distribution coefficient, local defective structures.

Введение

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 моноформ активного начала в виде нормальных ферроцианидов железа, меди, цинка, 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]. В нашей недавней работе [10] были изучены сорбционные свойства бинарных ферроцианидов железа и меди, сформированных на древесном активированном угле. В этой связи, представляла интерес оценка указанных свойств для аналогичных железо-цинковых препаратов, учитывая, что средние ферроцианиды цинка и смешанные соли с калием проявляют высокую сорбционную активность в отношении ионов цезия [11]–[13].

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 0,01 М растворами смеси ионов Fe^{3+} и Zn^{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 $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в интервале 0–100% (соответственно 100–0% 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}Cs описаны в работе [14].

Изучение морфологии и дисперсности частиц проводили на сканирующем электронном микроскопе «VEGA II» LSH фирмы TESCAN (Чехия). Токопроводимость образцов обеспечивалась 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^x beam condenser, p/n 8950 series» фирмы «Graseby sprecas» с разрешением 8 см^{-1} (аподизация Хаппа – Гензеля) после усреднения накопленных спектрограмм, содержащих 64 сканирования. Спектры были записаны в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ 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 $2\theta^{\circ}$: $10,00\text{--}80,00$ с шагом $0,1^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлен фрагмент частицы древесного активированного угля с иммобилизованными частицами бинарного ферроцианида $n\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \times m\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, которые локализуются на внутренней и торцевой поверхности сосудов в виде частиц размером $0,5\text{--}2\text{ мкм}$.

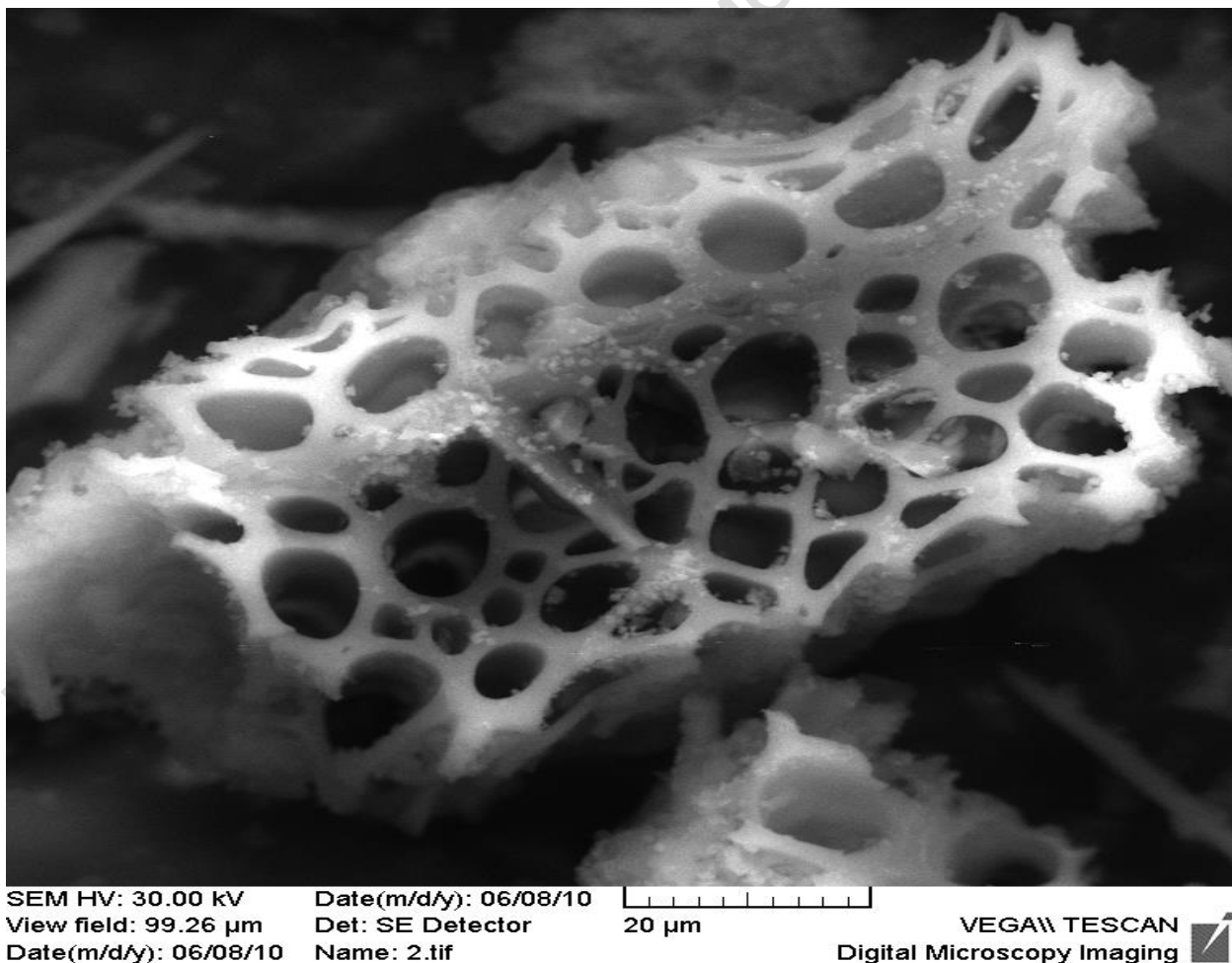


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы древесного активированного угля с иммобилизованным препаратом бинарного ферроцианида

По результатам исследований установлено, что наиболее высокий коэффициент распределения имеют препараты с массовой долей ферроцианида цинка в бинарном ферроцианиде 45–55% ($K_d(^{137}\text{Cs}) = 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$) в пересчете на активное начало, что значительно превосходит показатель $K_d(^{137}\text{Cs}) = 3,4 \cdot 10^4$ для известного препарата «Ферроцин». Наибольшие величины коэффициентов распределения ($K_d = 1,4 \cdot 10^6 \text{ см}^3/\text{г}$) получены для модифицированных ионами калия препаратов с массовой долей ферроцианида Zn около 45%, что соответствует структуре $2 \text{ Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Если предположить, что в процессе синтеза формируется простая смесь ферроцианидов железа и цинка, то должен выполняться принцип аддитивности, т. е. коэффициент распределения ^{137}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 $\alpha = K_d^{\text{эксп}}/K_d^{\text{расч}}$.

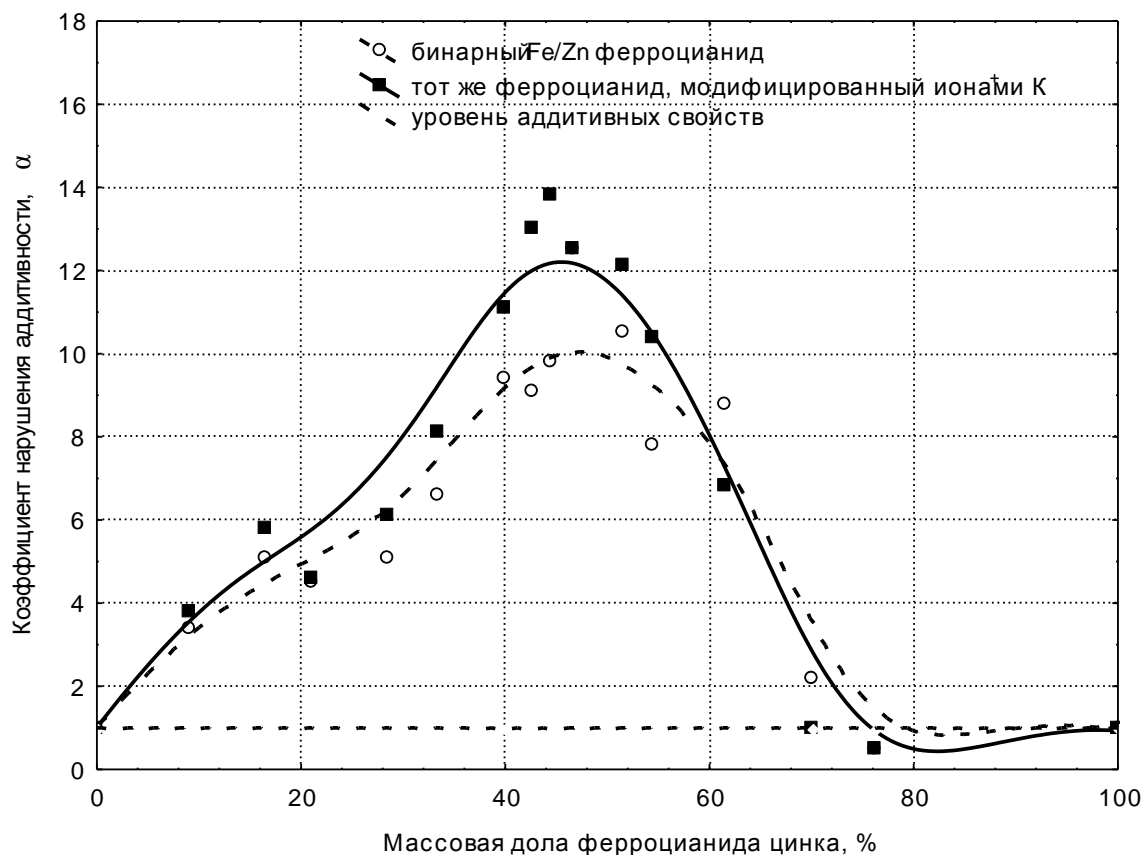


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента нарушения аддитивности от массовой доли ферроцианида цинка в бинарном железо-цинковом ферроцианиде

В области валентных колебаний нитрильной группы на ИК-Фурье спектрах образца состава $2\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ наблюдается ярко выраженный синглет в области 2110 см^{-1} (рисунок 3), который по своему значению не характерен для отдельных препаратов (2090 см^{-1} и 2135 см^{-1} для ферроцианидов цинка и железа соответственно [9]).

Как показали рентгеноструктурные исследования (рисунок 4), пики дифракции образца бинарного ферроцианида железа и цинка имеют области (на рисунке помечены стрелками), не характерные для отдельных препаратов ферроцианидов цинка и ферроцианидов железа, т. е. не наблюдается суперпозиции, установленной для аналогичных препаратов железа и меди [10].

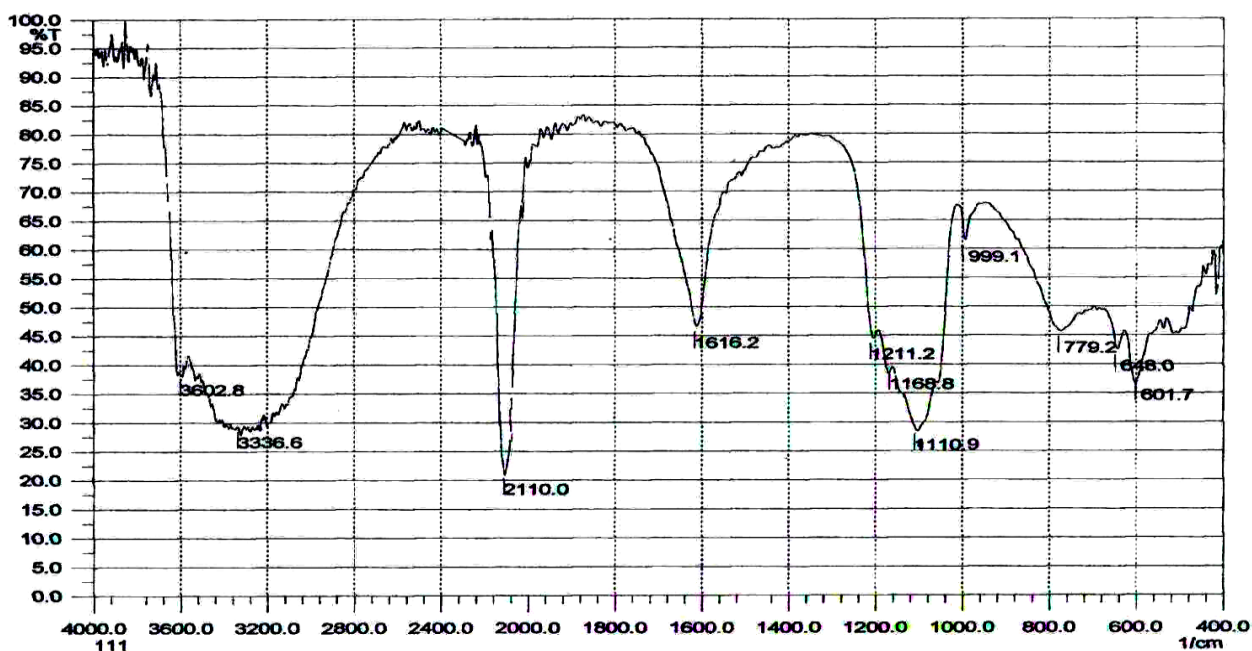


Рисунок 3 – ИК-Фурье спектр образца $2\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

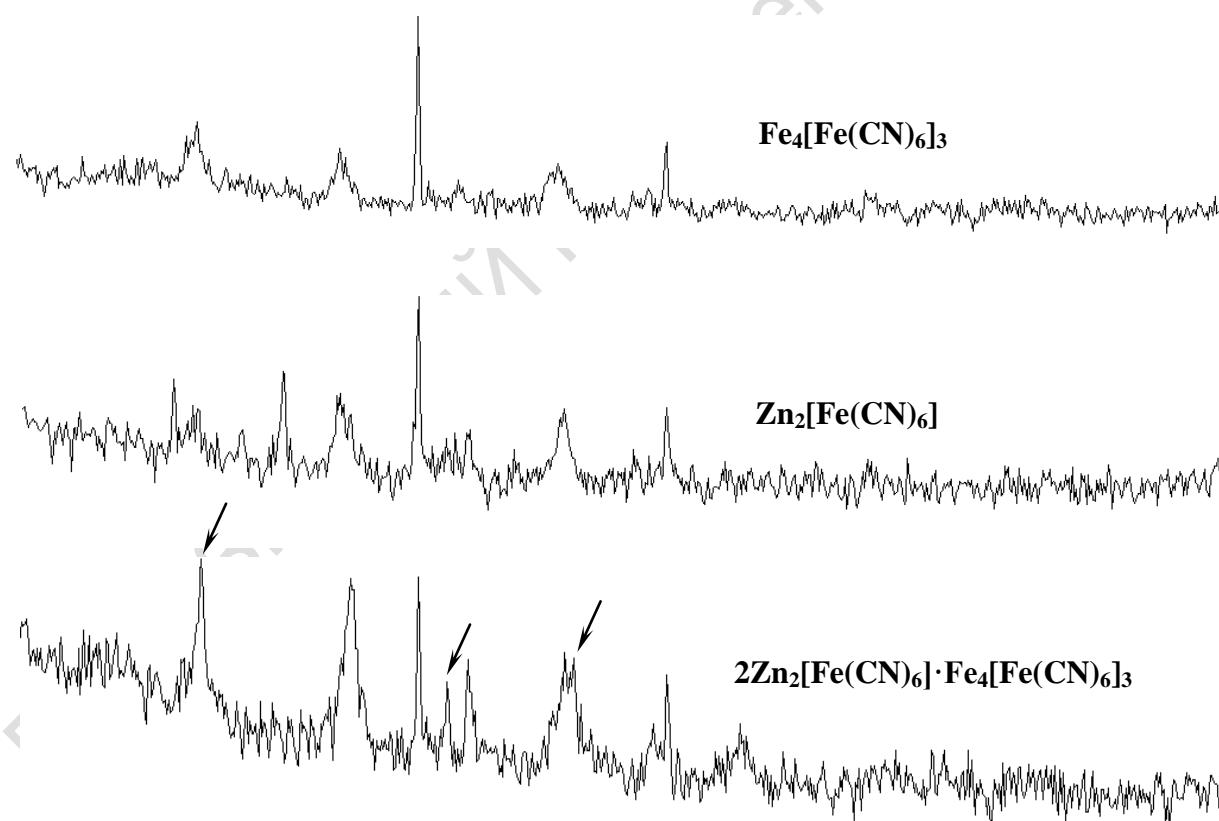


Рисунок 4 – Общий вид дифрактограмм образцов ферроцианидов

Следует отметить, что дифракционные пики бинарного ферроцианида цинка и железа являются более размытыми, чем дифракционные пики ферроцианида цинка и ферроцианида железа в отдельности, что указывает на снижении степени кристалличности препарата бинарного ферроцианида.

Заключение

Обобщенный анализ результатов исследований позволяет сделать вывод о том, что эффективность блокирования ионов ^{137}Cs изученными бинарными ферроцианидами цинка и железа в модельных водных системах определяется формированием локальных дефектных структур, обладающих высокой селективностью к поглощению ионов радионуклида. Это условие может быть обеспечено внедрением в решетку гетероатомов, в качестве которых выступают атомы цинка.

Литература

1. Нестеренко, В.С. Эффективность использования синтетического углеродно-минерального сорбента при комбинированных радиационно-термических поражениях / В.С. Нестеренко, Л.Н. Рачковская, Р.С. Будагов // Эксперим. клин. фармакол. – 1995. – Т. 58, № 5. – С. 65–67.
2. Ставицкая, С.С. Оценка селективности сорбции ионов токсичных металлов композиционным сорбентом «Ультрасорб» и его компонентами / С.С. Ставицкая, В.В. Стрелко, Б.М. Викарчук // Эфферентная терапия. – 2001. – Т. 7, № 1. – С. 60–63.
3. Шарыгин, Л.М. Структура и свойства селективного к цезию гранулированного неорганического катионообменника / Л.М. Шарыгин, А.Ю. Муромский, М.Л. Калягина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 6. – С. 965–971.
4. Воронина, А.В. Оценка статических характеристик ферроцианидов на основе гидратированного диоксида титана марки «Термоксид-5» / А.В. Воронина, Е.В. Ноговицына, Н.Д. Бетенеков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 6. – С. 960–964.
5. Ремез, В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 5. – С. 627–632.
6. Ремез, В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. II. Синтез и свойства сорбента АНФЕЖ® / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, вып. 5. – С. 739–744.
7. Авраменко, В.А. Строение и свойства ферроцианидных сорбентов на основе металлодержащих углеродных волокон / В.А. Авраменко, В.В. Железнов, Т.А. Сокольницкая // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, вып. 6. – С. 899–904.
8. Тиньгаева, Е.А. Синтез и свойства органоминеральных сорбентов / Е.А. Тиньгаева, М.В. Зильберман // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, вып. 9. – С. 1440–1443.
9. Тананаев, И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер. – М. : Наука, 1971. – 320 с.
10. Шумилин, В.А. Формирование и сорбционные свойства препаратов бинарных ферроцианидов железа и меди на угольной матрице / В.А. Шумилин, В.А. Собченко // Известия ГГУ им. Ф. Скорины. – 2011. – № 4(67). – С. 195–199.
11. Vlasselaer, S. Caesium ion exchange equilibrium on potassium-zinc-hexacyanoferrate (II) $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Selectivity for alkalions / S. Vlasselaer, W. D'Olieslager, M. D'Hont // J. Radioanal. Chem. – 1977. – Vol. 35, № 1. – P. 211–222.
12. Shoichi, K. Preparation and ion-exchange behavior of potassium zinc ferrocyanide / K. Shoichi, K. Katsumi, I. Masami // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1969. – Vol. 42, № 10. – P. 3003–3004.
13. Вольхин, В.В. Сорбционные свойства ферроцианидов двухвалентных переходных металлов / В.В. Вольхин // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. – 1979. – Т. 16, № 6. – С. 1086–1091.
14. Корытко, О.В. Структура и ионообменные свойства комбинированных ферроцианидов переходных металлов / О.В. Корытко, Ю.А. Пролесковский, В.А. Шумилин // Свиридовские чтения : сб. статей. – Минск : изд-во БГУ, 2005. – Вып. 2. – С. 34–39.