



УДК 541.64:678.01

## Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе

### I. Перспективные сорбенты для радиохимического анализа

Ремез В.П.

*Уральский научно-исследовательский химический институт (УНИХИМ), Екатеринбург*

Зеленин В.И., Смирнов А.Л., Распопин С.П.,  
Матерн А.И., Моржерин Ю.Ю.

*Уральский государственный технический университет – УПИ, Екатеринбург*

Поступила в редакцию 22.06.2009 г.

---

#### Аннотация

Проведена оценка возможности использования для радиохимического анализа неорганических сорбентов и их модификации – целлюлозно-неорганических сорбентов. Исследованы условия их синтеза.

**Ключевые слова:** целлюлозно-неорганические сорбенты, сорбция, ферроциансодержащие растворы, модификация, радиометрический анализ, радионуклиды

The estimation of an opportunity to use inorganic sorbents and their modification (cellulose-inorganic sorbents) has been carried out. Also, conditions of their synthesis have been examined.

**Key words:** cellulose-inorganic sorbents, sorption, ferrocyan-containing solutions, modification, the radiometric analysis, radio nuclides

---

#### Введение

Радиохимический мониторинг окружающей среды и прогнозирование миграции радионуклидов в экосистемах вызывают необходимость в создании экспресс-методов массового радиохимического анализа природных вод с пределом обнаружения определяемой активности порядка  $1 \text{ Бк/м}^3$ , что соответствует уровню загрязнений, связанному с глобальными выпадениями радионуклидов. К таким экспресс-методам предъявляются требования высокой селективности, воспроизводимости, небольших погрешностей определения, а также обеспечения возможности выполнения всех стадий предварительного концентрирования, выделения и измерения активности полученного препарата непосредственно в полевых или судовых условиях.

Перед исследователями, занимающимися разработкой экспресс-методов радиохимического анализа природных водных сред, стоит задача подбора состава сорбентов, селективных к анализируемым радионуклидам. Такие сорбенты должны иметь хорошие фильтрационные характеристики, быть механически и химически устойчивы при длительной фильтрации через них больших (до 10 м<sup>3</sup>) объемов различных водных сред, обладать высокой скоростью сорбции и не должны содержать радиохимических примесей.

Анализ современных литературных данных [1, 2] позволяет сделать следующие выводы:

1. Наиболее перспективными для радиохимического экспресс анализа больших объемов природных водных сред являются композиционные неорганические ионообменные материалы (НИМ), состоящие из прочных гранул какого-либо вещества, покрытых устойчивым слоем сорбционно-активного, неорганического материала, селективного к анализируемым ионам.

2. В качестве материала гранул носителя композиционных НИМ успешно может быть использована древесная целлюлоза, на поверхности которой есть возможность прочно закрепить слои различных неорганических веществ.

3. Одной из важнейших задач радиохимического мониторинга окружающей среды является контроль содержания в природных водных средах радионуклида цезия-137, являющегося одним из наиболее опасных, долгоживущих продуктов деления ядерного горючего.

4. Лучшими для концентрирования радионуклидов цезия являются смешанные ферроцианиды переходных металлов.

5. Перспективным для получения композиционных целлюлозно-неорганических сорбентов (ЦНС) является способ обработки гранул целлюлозы раствором феррата натрия с последующим модифицированием полученного материала в ферроцианид железа [3, 4].

В статье описываются методические аспекты и результаты поиска оптимальных условий модифицирования композиционных ЦНС для промышленного получения ферроцианидов железа-калия с заданными свойствами, промышленное производство которых организовано на предприятии НПП «Экосорб»

## Результаты и их обсуждение

Растворы феррата (VI) натрия получали в электрохимической ячейке из оргстекла, катодное и анодное пространство которой были разделены полихлорвиниловой мембраной. Размеры ячейки 200 × 100 × 100 мм, объем анодного пространства 1,8 л, объем катодного пространства 0,2 л. В качестве анода использовали пластины, изготовленные из стали марки СТ-3, катодом служила никелевая пластина. Напряжение в ячейку подавали через выпрямитель ВСА-11АК. Электролитом служили растворы едкого натра различных концентраций. Температуру электролита регулировали скоростью подачи холодной воды в водяной холодильник, находящийся в ячейке, электролиз вели при постоянном перемешивании электролита механической мешалкой МЛ-3. Содержание феррата в растворе определяли йодометрическим методом.

В работе были исследованы зависимости выхода феррата от концентрации щелочи в электролите, продолжительности анодного растворения и температуры электролита. Эксперименты показали, что выход феррата резко увеличивается с

повышением содержания едкого натра в электролите и при увеличении температуры. Способ получения ЦНС на основе гидроксида железа (III) заключался в обработке специально подготовленной поверхности гранулированной древесной целлюлозы раствором феррата (VI) натрия.

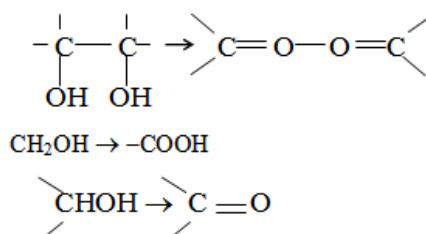
Древесную целлюлозу, используемую в качестве носителя для синтеза ЦНС, предварительно подготавливали с целью придания ей повышенной реакционной способности и удаления химически неустойчивых составляющих (гемицеллюлоза, лигнин) по следующей методике. Гранулы нужного размера (например, 0,2-0,6 мм) заливали пятью объёмами 5%-го раствора щелочи и перемешивали в течение 3-5 часов.

На этой стадии обработки происходит набухание целлюлозы, приводящее к увеличению капиллярной системы материала, растворение неустойчивых низкомолекулярных составляющих целлюлозы и удаление гемицеллюлоз и лигнина. После перемешивания в щелочном растворе целлюлозу промывали на сите водопроводной водой до нейтральной реакции, заливали тремя объёмами 5%-ой соляной кислоты и перемешивали 1-2 часа. Кислотная обработка в таких условиях приводит к дополнительному растворению гемицеллюлоз, удалению из материала продуктов щелочной деструкции и повышению реакционной способности целлюлозы. После перемешивания целлюлозы в кислотном растворе её отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили до воздушно-сухого состояния и использовали в качестве носителя для синтеза ЦНС.

Феррат (VI) натрия проявляет окислительные свойства в широком диапазоне рН. В щелочной среде в присутствии целлюлозы, являющейся восстановителем, феррат разлагается по реакции:



Молекулы целлюлозы имеют группировки, которые могут окисляться ферратом по схемам [5]:



Образующиеся при этом новые связи, по-видимому, и позволяют присоединять молекулы гидроксида железа (III) к поверхности целлюлозного носителя. Поскольку для синтеза использовались растворы феррата (VI) натрия в концентрированном едком натре при температуре 50°C, то одновременно с процессом окисления целлюлозы происходила её мерсеризация, приводящая к изменению структуры и реакционной способности материала. О степени мерсеризации целлюлозы, её окислении, перестройке водородных связей, являющихся наиболее существенным типом межмолекулярного взаимодействия в структуре целлюлозы, можно судить по спектрам инфракрасного (ИК) поглощения.

При сравнении ИК-спектров исходной целлюлозы и целлюлозы, обработанной концентрированным едким натром при 50° - "щелочной целлюлозы" можно отметить уширение полос гидроксидов на участке 2500 - 3580 см<sup>-1</sup>, повышение интенсивности полос 1280 и 1240 см<sup>-1</sup> и увеличение поглощения в диапазоне, соответствующем 970 и 900 см<sup>-1</sup>. Эти факты говорят о мерсеризации целлюлозы [6]. Специфика ИК-спектра "щелочной целлюлозы" свидетельствует об особенностях её водородных связей по сравнению с целлюлозой природной

модификации. Мерсеризованная целлюлоза обладает повышенной водоудерживающей способностью, и, следовательно, содержит больше влаги на единицу массы. В условиях обработки целлюлозы растворами феррата одновременно с мерсеризацией происходит её окисление, о интенсивности которого можно судить по полосе  $1750\text{ см}^{-1}$ , соответствующей двойной связи  $\text{C} = \text{O}$ .

При обработке целлюлозы  $0,05\text{M}$  раствором феррата (VI) натрия интенсивность поглощения в области  $1750\text{ см}^{-1}$  заметно выше, чем при обработке раствором с концентрацией феррата  $0,01\text{M}$ .

Предположение о мерсеризации целлюлозы при её обработке раствором феррата (VI) натрия, сделанное на основании ИК-спектрометрических исследований, было подтверждено данными рентгенографического анализа. Переход целлюлозы из кристаллической модификации означает мерсеризацию целлюлозного носителя в процессе его обработки раствором феррата.

С целью получения сорбента с максимальным содержанием железа (III) было проведено изучение образования слоев гидроксида железа (III) в широком интервале концентраций растворов феррата, температуры проведения процесса и условий подготовки носителя.

Гранулированный целлюлозный носитель (древесная целлюлоза, из которой путём щелочно-кислотной обработки удалены неустойчивые гемицеллюлозы и лигнины) гранулометрического состава  $0,2 - 0,6\text{ мм}$  заливали двумя объёмами раствора едкого натра марки "ХЧ" концентрации от 5 до 45%, перемешивали 30 мин. и к полученной суспензии при интенсивном перемешивании приливали три объёма феррата (VI) натрия. Был использован диапазон концентраций феррата от  $0,01$  до  $0,2\text{ M}$  при температурах от  $20^\circ$  до  $50^\circ\text{C}$ . Образующийся на поверхности целлюлозы в результате восстановления железа (VI) до железа (III) гидроксид железа (III) каталитически разлагает феррат (VI) натрия, поэтому реакция разложения феррата идёт быстро, в течение 3 - 5 минут. После обесцвечивания ярко-фиолетового раствора феррата (VI) натрия, соответствующего полному разложению феррата, целлюлозный носитель с образовавшимся на его поверхности гидроксидом железа (III) отделяли от щелочного раствора на сите, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывного раствора и сушили до воздушно-сухого состояния. Щелочной раствор, оставшийся после синтеза сорбента, центрифугировали для удаления осадка, образовавшегося в объёме раствора и направляли на обработку новых партий целлюлозы. Полученный ЦНС анализировали на содержание железа (III) после перевода его в раствор  $1\text{M}$  соляной кислоты комплексонометрическим титрованием с индикатором - сульфосалициловой кислотой.

При увеличении концентрации едкого натра в растворе, используемом для набухания целлюлозы, до 12% происходит повышение выхода железа (III) в слой гидроксида. При набухании в более крепких щелочных растворах целлюлоза мерсеризуется прямо в процессе набухания, ещё до обработки ферратом, что снижает выход железа (III) в сорбент. Максимальный выход, близкий к 100%, наблюдается после проведения набухания целлюлозы в 10-12%-ных растворах едкого натра, поэтому в дальнейшем набухание носителя осуществляли в растворах с такой концентрацией щелочи. Чем выше температура раствора феррата тем полнее мерсеризация [7], и, следовательно, тем более глубинные слои гранул целлюлозы активизируются и приобретают высокую реакционную способность. Этим и объясняется увеличение выхода железа (III) в твёрдую фазу гидроксида железа при повышении температуры феррата. Максимальный выход, близкий к 100%,

достигается при температурах раствора феррата  $50^{\circ}$ - $70^{\circ}$ , при дальнейшем нагревании раствора феррат разрушается, что приводит к снижению выхода железа.

Максимальный выход железа (III) в слой гидроксида железа достигается при использовании растворов, содержащих 0,01-0,015 М феррата. Количество железа (III) в сорбенте, полученном в этих условиях, колеблется в пределах 0,45 -0,9 ммоль/(грамм целлюлозы). При повышении концентрации феррата в растворе до 0,025-0,05 М содержание железа (III) в сорбенте повышается до 1,2-1,5 ммоль/(грамм целлюлозы), но выход железа (III) падает до 35-50%. При дальнейшем увеличении концентрации феррата в растворе содержание железа (III) в гидроксидном слое сорбента не увеличивается, выход железа (III) в сорбент снижается, основная масса феррата разлагается в объёме раствора, не участвуя в образовании сорбента.

Проведённые эксперименты позволили выбрать оптимальные условия синтеза гидроксида железа (III) на гранулированном целлюлозном носителе, представленные в таблице 1.

Таблица 1. Оптимальные условия синтеза ЦНС на основе гидроксида железа

Наименование параметра	Значение параметра
Концентрация едкого натра в растворе при набухании целлюлозы, %	$10 \pm 0,5$
Концентрация феррата (VI) натрия, М	$0,015 \pm 0,001$
Температура раствора феррата, $^{\circ}\text{C}$	$50 \pm 0,5$
Выход железа в слой гидроокиси железа, %	$90 \pm 5$

### Заключение

1. Найдены оптимальные условия синтеза феррата (VI) натрия, используемого для получения ЦНС гидроксида железа (III).

2. В качестве носителя для ЦНС на основе гидроксида железа удобно использовать гранулированную древесную целлюлозу, полученную путём щелочно-кислотной десорбции гемицеллюлозы и лигнинов из древесного опила.

3. Методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что в процессе синтеза гидроксида железа на стадии обработки целлюлозы раствором феррата (VI) натрия в концентрированном едком натре происходит мерсеризация целлюлозного носителя, приводящая к перестройке структуры материала и изменению его свойств.

4. При исследовании взаимодействия целлюлозы с ферратом натрия установлено, что выход железа в гидроксидный сорбент из раствора феррата зависит от условий набухания носителя, температуры и концентрации раствора феррата.

### Список литературы

1. Мелихов И.В., Бердоносова Д.Г., Сигейкин Г.И. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах. // Успехи химии, 71(2) 2002, с.159-178.

2. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А. и др. Неорганические сорбенты// Ионный обмен. – М.: Наука, 1981. – С. 25 – 44.

3. Ремез В.П., Сингуров С.Ю. Зависимость сорбционных свойств ферроцианида железа от его состава // Тез. докл. конф. «Физико-химические основы природы селективности неорганических сорбентов», Свердловск, 1979. – С. 37 – 40.

4. Ремез В.П., Сингуров С.Ю. Исследование химизма модифицирования оксигидратных пленок железа в смешанные ферроцианиды железа-калия // Тез. докл. II Всесоюзной Конференции «Неорганические ионообменные материалы», Ленинград, 1980. – С.109 – 110.

5. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. – М.: Лесная промышленность, 1973. – 398 с.

6. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структуры углеводов. – Минск: Химия, 1972. – 340 с.

7. Панков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976, 231 с.

---

**Ремез Виктор Павлович** – д.т.н., зав. лабораторией 420 Уральского научно-исследовательского химического института (УНИХИМ)

**Зеленин Виктор Иванович** – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

**Смирнов Алексей Леонидович** – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

**Распопин Сергей Павлович** – д.т.н., проф. кафедры редких металлов и наноматериалов Уральского государственного технического университета –УПИ

**Матерн Анатолий Иванович** – д.т.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии, ректор Уральского государственного технического университета –УПИ

**Моржерин Юрий Юрьевич** – д.т.н., проф. кафедры технологии органического синтеза Уральского государственного технического университета –УПИ

**Remez Victor P.** - Dr.Sci.Tech., head of the Laboratory 420 Ural Research Chemical Institutes (URCI)

**Zelenin Victor I.** - Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI, e-mail: [vizel@isnet.ru](mailto:vizel@isnet.ru)

**Smirnov Alexey L.**- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

**Raspopin Sergey P.**- Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of rare metals and nanomaterials of the Ural State Technical University-UPI

**Matern Anatoly I.** - Dr.Sci.Tech., the professor, зав. Faculty of analytical chemistry, the rector of the Ural State Technical University-UPI

**Morzherin Jury Ju.** – Dr.Sci.Tech., the professor of faculty of technology of organic synthesis of the Ural State Technical University-UPI