

УДК 66.081.6

ГИБРИДНАЯ МЕМБРАНА ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ В ИОННОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ФОРМЕ

© 2023 г. И. И. Виноградов^{a, b}, Е. В. Андреев^a, Н. С. Юшин^a, А. С. Сохацкий^a, В. А. Алтынов^a, М. В. Густова^a, Т. Н. Вершинина^{a, b}, И. Зиньковская^a, А. Н. Нечаев^{a, b}, П. Ю. Апель^a

^aОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: Ily7345@gmail.com

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.

После доработки 26.04.2023 г.

Принята к публикации 20.05.2023 г.

Исследована возможность получения гибридной мембраны, включающей в себя трековую мембрану в качестве несущей основы и слой нановолокон из хитозана, модифицированного функциональными группами, избирательно сорбирующими цезий. Слой хитозановых нановолокон получали при помощи электроформования. Модификация поверхности нановолокон обеспечивалась иммобилизацией ферроцианида калия и меди. Структура нановолоконного слоя, модифицированного ферроцианидом калия и меди, исследована при помощи растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Удельная производительность гибридной мембраны по чистой воде незначительно ниже, чем у исходной трековой мембраны. Данные о сорбционной емкости слоя ферроцианида калия и меди на поверхности нановолокон по отношению к ионам цезия коррелируют с литературными данными. Полученная гибридная мембрана обладает возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме.

Ключевые слова: гибридная мембрана, трековая мембрана, нановолокно, хитозан, ферроцианид калия, сорбция цезий

DOI: 10.31857/S0040357123040176, **EDN:** ZDRXZY

ВВЕДЕНИЕ

В результате техногенной деятельности человека в окружающую среду попадают искусственные радионуклиды и становятся ее постоянным компонентом вместе с естественными радионуклидами. Их неконтролируемая миграция по гидрографической сети является фактором серьезной экологической опасности [1]. Так, изотоп ^{137}Cs является одним из опасных техногенных радионуклидов, что обусловлено его высокой радиоактивностью и способностью замещать калий в биохимических процессах. Основное количество ионов цезия адсорбируется на поверхности коллоидных частицах различного состава [2], а наибольшие коэффициенты накопления ^{137}Cs из окружающей среды характерны для пресных водоемов [3]. Для удаления ^{137}Cs из природных и сточных вод были разработаны различные методы и технологические подходы [4–7]. Одним из эффективных методов удаления ионов цезия является ионообменная хроматография на сорбентах, содержащих ферроцианидные комплексы переходных металлов [8]. В качестве носителей или опорных конструкций для ферроцианидов

комплексов могут выступать ионообменные смолы, силикагели, цеолиты, гидроксиды циркония, активированный уголь и хитозан [9]. Как правило, все вышеописанные композитные сорбенты имеют форму гранул. Особое внимание заслуживает использование в качестве опорной конструкции материалов на основе хитозана как эффективного биodeградируемого сорбента. Использование ионообменных технологий для удаления ионов цезия эффективно в широком диапазоне концентраций, но обладает рядом недостатков, которые достаточно подробно описаны в работах [10–19]. Применение же мембранно-сорбционных технологий может быть достаточно перспективным для комплексного решения задач удаления растворенных ионов цезия в природных экосистемах, когда они находятся в следовых количествах и адсорбированы на разнообразных коллоидах природного происхождения.

В работах [20, 21] авторы данной публикации продемонстрировали, что сочетание трековой мембраны (ТМ) и нановолоконного слоя из хитозана может стать эффективным способом получения новых гибридных мембран (ГМ) [22]. В про-

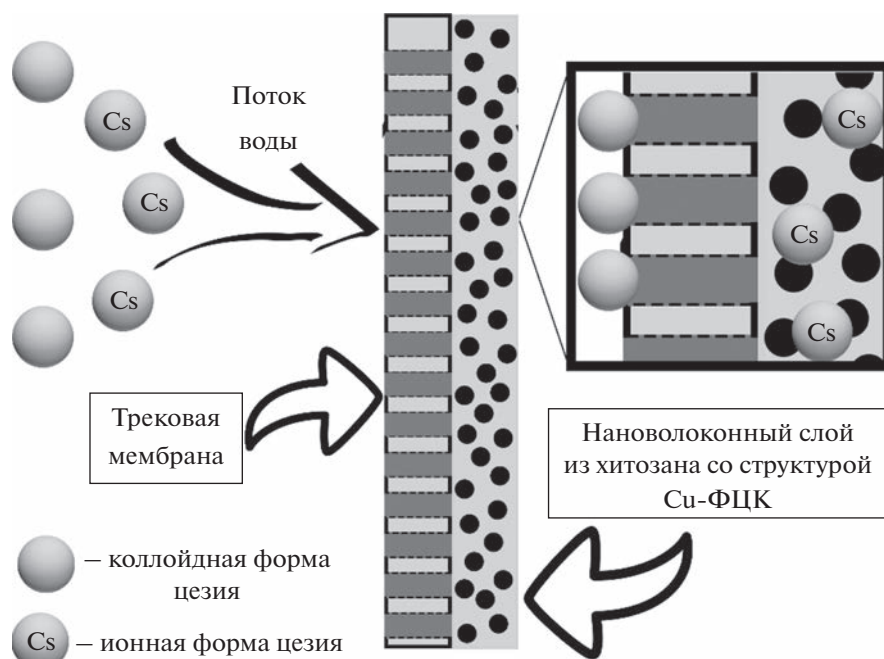


Рис. 1. Задержка цезия в ионной и коллоидной форме при фильтрации через гибридную мембрану.

должение данного цикла работ предложен подход к созданию гибридной мембраны, обладающей возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. Так, на рис 1. схематически представлен подход к созданию прототипа гибридной мембраны, которая состоит из нескольких функциональных слоев. Микрофильтрационная трековая мембрана выступает в роли мембранного сепаратора коллоидных частиц и/или бактерий, гидробионтов с адсорбированными на их поверхности ионами цезия [2, 23]. Крупнопористый, фильтрационный нановолоконный слой из хитозана и ферроцианидного комплекса должен обеспечивать селективную сорбцию следовых количеств растворенных в воде ионов цезия [24]. Металлизация мембраны электропроводящим слоем титана позволяет усилить адгезию между поверхностью мембраны и волокнами хитозана. Для этого полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) ТМ металлизировали титаном методом магнетронного напыления [25]. Главный компонент нановолокон — хитозан, благодаря своей полисахаридной природе и анионитным свойствам, обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая медь [26]. Медь выступает связующим звеном между хитозаном и ферроцианидом калия — $K_4[Fe(CN)_6]$ для получения иммобилизованного ферроцианидного комплекса меди и калия (Cu-ФЦК). Как показано в [10, 15, 16, 19], именно данный тип сорбентов обладает высокой селективностью к ионам цезия. В рамках представленной концепции возможно создание и более сложной трехслойной структу-

ры (нановолоконный слой между двумя трековыми мембранами). Формирование трехслойной гибридной мембраны позволит увеличить объем сорбента и время сорбции ионов цезия в гибридной мембране, и как следствие, повысить ее селективность. Также следует отметить, что в зависимости от практической задачи и организации процесса разделения (тупиковая или тангенциальная фильтрация) поток разделяемой жидкости может подаваться на двухслойную мембрану как со стороны ТМ (см. рис. 1), так и со стороны нановолоконного слоя.

Таким образом, целью данной работы являлось создание и исследование прототипа гибридной мембраны, обладающей возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач. Во-первых, показать возможность формирования ферроцианидного комплекса на поверхности нановолокон из хитозана, изучить структуру и фазовый состав комплекса, и доказать, что Cu-ФЦК способен сорбировать ионы цезия. Во-вторых, исследовать физико-химические и эксплуатационные свойства получаемой гибридной мембраны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали микрофильтрационную ТМ, изготовленную из полиэтилентерефталатной пленки торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Герма-

Таблица 1. Массовый состав гибридной мембраны на см²

m_1 , мг/см ² , ГМ	m_2 , мг/см ² , ТМ + Ti	m_3 , мг/см ² , ХИТ	m_4 , мг/см ² , Cu-ФЦК	S , см ² /см ² , ХИТ
3.78 ± 0.14	3.09 ± 0.03	0.350 ± 0.001	0.34 ± 0.11	55 ± 6

ния). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, плотность пор $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8$ см⁻², диаметр пор 0.3 мкм. Напыление титана на ТМ осуществляли на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”) по методике, описанной в [25]. Покрывали наносили с вертикально установленной мишени путем распыления титана чистотой 99.7% в атмосфере аргона (99.99%). Толщина слоя составила 80 ± 4 нм. Мембраны с нанесенным слоем титана обозначаются далее, как ТМ + Ti.

Для получения нановолоконного слоя из хитозана, модифицированного ФЦК, были использованы следующие реактивы: Хитозан (($M_w = 200\,000$ г/моль) Биопрогресс (Россия)), полиэтиленоксид (ПЭО) (($M_w = 300\,000$ г/моль) Sigma-Aldrich (Германия)), ледяная уксусная кислота (CH_3COOH $M = 60.05$ г/моль) PanReas AppliChem (Барселона (Испания)), 50% раствор глутарового альдегида Smart Chemistry (РФ), деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм см (Milli-Q Advantage A10, Millipore), медный купорос ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $M = 249.68$ г/моль) PanReas AppliChem (Барселона (Испания)), ферроцианид калия ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ $M = 422.39$ г/моль) Ареолаб (Россия (Москва)), цезия хлорид 99.9 (CsCl $M = 168.36$ (ос. ч. 17-2) ООО “Химкрафт” (Россия (Калининград))).

Для формирования нановолокна использовали 4%-ный раствор хитозана и ПЭО (в соотношении 90/10 мас. %) в 90%-ной уксусной кислоте [27, 28].

Электроформование нановолоконного слоя из хитозана на ТМ + Ti выполняли на установке Nanon – 01A (MECC Co. LDT Япония). В качестве электрода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 мм (размер 29.7×21 см). Напыление проводили в следующем режиме: напряжение – 28 кВ; скорость дозирования раствора – 1 мл/ч; размер фильеры – 0.210 мм; расстояние от фильеры до электрода – 15 см; угол между фильерой и электродом – 90°; скорость вращения барабанного коллектора – 50 об/мин; скорость движения фильеры по оси X – 1 см/с, объем напыляемого раствора – 5 мл ($m_{навески} = 0.2$ г). Такой объем напыляемого раствора был определен, как оптимальный. Экспериментально было установлено, что попытки увеличения объема распыляемого раствора приводит к деформации нановолоконного слоя при его модификации ферроцианидом калия и меди из-за возникновения механических напряжений и отслаивания от ТМ + Ti. Режим электроформования был выбран

в предыдущих работах [21]. Получаемая таким образом мембрана обозначается далее, как ТМ + Ti + ХИТ.

Свежесформованный нановолоконный слой из хитозана быстро деградирует в водной среде. Для предотвращения деградации и стабилизации нановолоконного слоя производили его термическую и химическую сшивку в соответствии с рекомендациями, изложенными в работах [29, 30]. Термическую обработку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 1 ч [30]. Образцы мембран, прошедшие термическую обработку, имеют в обозначении аббревиатуру ТЕМП. Химическую сшивку производили в парах глутарового альдегида в вакуумном сушильном шкафу. Водный раствор 25% глутарового альдегида (ГА) объемом 10 мл помещали в вакуумный сушильный шкаф к образцам мембраны (температура 37°C, давление вакуума 3×10^{-3} мбар, время химической сшивки 24 ч в соответствии с работой [29]). Образцы мембран, прошедшие химическую обработку в глутаровом альдегиде, имеют в обозначении аббревиатуру ГА.

Формирование комплекса ферроцианида калия и меди проводили в два этапа по аналогии с методикой, изложенной в патенте RU 2430777 C1 [24]. Для образования “якоря” в виде ионов меди на поверхности хитозана, модификацию сшитого, как указано выше, нановолоконного слоя проводили в водном растворе 0.025M $CuSO_4$ в течение 1 ч. Затем образец промывали дистиллированной водой в течение 5 мин, сушили, и далее погружали в водный раствор 0.28M $K_4[Fe(CN)_6]$ на 1 ч 30 мин. Для удаления непрореагировавших соединений образцы промывали дистиллированной водой в течение 5 мин. В результате модификации на поверхности нановолоконного слоя образовывался ферроцианид калия и меди (далее Cu-ФЦК). Анализ структуры и химического состава представлен ниже в разделе “Результаты и обсуждение”. В табл. 1 представлены массы гибридной мембраны (m_1), и ее отдельных компонентов – трековой мембраны с титаном (m_2), хитозана (m_3), и ферроцианида калия и меди (m_4), – в расчете на 1 см² мембраны. В последнем столбце приведена площадь поверхности хитозановых волокон (S), рассчитанная из массы m_3 , средне статистического диаметра волокна ($\sim 176 \pm 10$ нм) и плотности хитозана (1.28 г/см⁻³) [31].

Исследование структуры и свойств гибридной мембраны проводили представленными ниже методами. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) использовали для морфологического анализа поверхности и исследования поперечных срезов ГМ. Изображения в режиме вторичных электронов получали на микроскопе Hitachi S-3400N при ускоряющем напряжении 15 кВ и далее обрабатывали в программной оболочке Gatan DigitalMicrograph. Кристаллические структуры материала изучали в режиме кольцевого темного поля на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Thermo Scientific Talos F200i S/TEM с ускоряющим напряжением 200 кВ. Анализ функциональных групп на поверхности проводился на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS20 (Thermo Fisher Scientific) с использованием приставки Smart iTX. Измерения были выполнены с разрешением 4.0 см^{-1} , количество сканирований составляло не менее 32. ИК-спектры обрабатывали в пакете программ Origin 2017. Исследование элементного состава образцов производили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора K-Alpha "Thermo Scientific" (USA), оснащенного полусферическим анализатором. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода ($\text{AlK}_{\alpha} = 1486.6 \text{ эВ}$) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 3 мА. Калибровку проводили по пику C1s (285.0 эВ) [25]. Обзорные спектры регистрировали при окне пропускания 100 эВ с шагом 0.5 эВ. Регистрацию и обработку спектров проводили с помощью программы Advantage.

Концентрация ионов Cs в объеме сорбционного материала определялась методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с помощью настольного энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра S2 PUMA фирмы "Bruker Optik GmbH" о чем сообщалось ранее [32].

Исследования методом рентгеноструктурного анализа (РСА) проводили на порошковом дифрактометре PANalytical EMPYREAN на CuK_{α} излучении с длиной волны $1.5406 \text{ \AA}$. Рентгенограммы снимались в угловом диапазоне $2\theta = 5^{\circ} - 60^{\circ}$ с шагом 0.02° . Определение фазового состава осуществлялось с использованием базы данных PDF-4.

Величину адсорбции нановолокон из хитозана по отношению к ионам меди определяли путем погружения образца гибридной мембраны диаметром 40 мм в 10 мл 0.025 М раствора CuSO_4 в течение 1 ч при температуре $T = 296 \text{ К}$. По истечении 1 часа снимали спектр поглощения раствора в области от 500 до 900 нм на UV-VIS спектрометре Evolution 600. Определение концентрации CuSO_4 после сорбции проводили по градуировочному графику поглощения при длине волны 800 нм, построенному в диапазоне 0.001 М–0.025 М.

Величину адсорбции q (мг/м^2) рассчитывали по массовому балансу с использованием следующего уравнения:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{S}, \quad (1)$$

и коэффициент сорбции K_d (%) из уравнения:

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\%, \quad (2)$$

где C_i — концентрация до сорбции (мг/л), C_f — концентрация после сорбции (мг/л), V — объем раствора (л), S — площадь гибридной мембраны (м^2).

Кинетику и изотерму адсорбции ионов цезия гибридной мембраной определяли путем погружения образцов диаметром 40 мм в 10 мл раствора CsCl (10^{-3} М , $5 \times 10^{-4} \text{ М}$, 10^{-4} М , $5 \times 10^{-5} \text{ М}$, 10^{-5} М). Количество параллельных опытов составляло не менее пяти; из результатов находили среднее значение и оценивали случайную погрешность. По истечении 1, 3, 5, 10, 30, 60 и 180 мин образцы извлекали из раствора. Концентрацию ионов цезия в растворе, определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Германия). В качестве аналитической линии была выбрана линия с длиной волны 894.347 нм. Экспериментальные данные аппроксимировали уравнением Ленгмюра:

$$q = q_{\infty} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (3)$$

где q_{∞} — предельная величина адсорбции (мг/м^2), K — коэффициент адсорбции, C — концентрация раствора.

Водопроницаемость образцов измеряли в тупиковом режиме, используя фильтрационные ячейки Millipore при давлении деионизованной воды от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Давление подавали со стороны мембраны, модифицированной нановолокнами.

Для определения дзета-потенциала мембраны помещали в электрокинетическую ячейку с хлор-серебряными электродами. Использовали раствор хлорида калия (KCl) с концентрацией 0.01 М. Для определения перезарядки поверхности были использованы растворы хлорида калия с pH 3, pH 5, pH 7, pH 9. Подкисление раствора производили соляной кислотой HCl , подщелачивание производили раствором KOH . Давление раствора составляло от 0.02 до 0.06 МПа с шагом в 0.01 МПа. Значение дзета-потенциала мембран рассчитывали по уравнению Гельмгольца–Смолуховского [33].

Для удобства восприятия авторами были введены следующие элементы в обозначениях получаемых структур: "+" — дополнительный слой; "/" — промежуточная обработка мембраны.

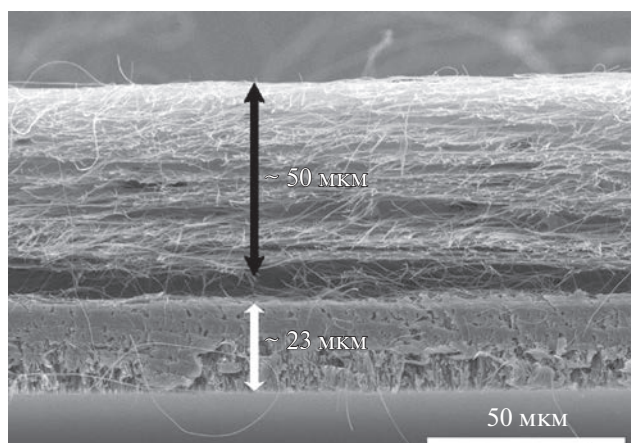


Рис. 2. Микрофотография среза ТМ + Ti + ХИТ (черная двунаправленная стрелка – волоконный слой ХИТ, белая двунаправленная стрелка – ТМ + Ti).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности гибридной мембраны.

На рис. 2 представлен срез металлизированной титаном микрофилтрационной трековой мем-

браны с нанесенным методом электроформования нановолокном на основе хитозана и ПЭО. Мембрана получена по методике, описанной в экспериментальной части. На микрофотографии представлен срез образца с максимально возможным по толщине слоем волокна. Экспериментально было установлено, что для условий электроформования на установке Napon – 01A можно распылить не более 0.2 г сухой смеси хитозан и ПЭО на площади мембраны 620 см².

Методом РЭМ также проведен контроль формирования Cu-ФЦК на поверхности нановолоконного слоя из хитозана, сшитого термически и глутаровым альдегидом. Были получены электронные микрофотографии до (рис. 3а, 3г) и после (рис. 3в, 3е) модификации нановолоконного слоя ферроцианидом. Микрофотографии нановолоконного слоя после сорбции ионов меди представлены на рис. 3б, 3д.

Установлено, что модификация нановолоконного слоя, сшитого термически (рис. 3г), и модифицированного ферроцианидом, приводит к де-струкции нановолокон и образованию монолитного слоя, закрывающего поверхность трековой мембраны (рис. 3е). Данный эффект связан с вы-

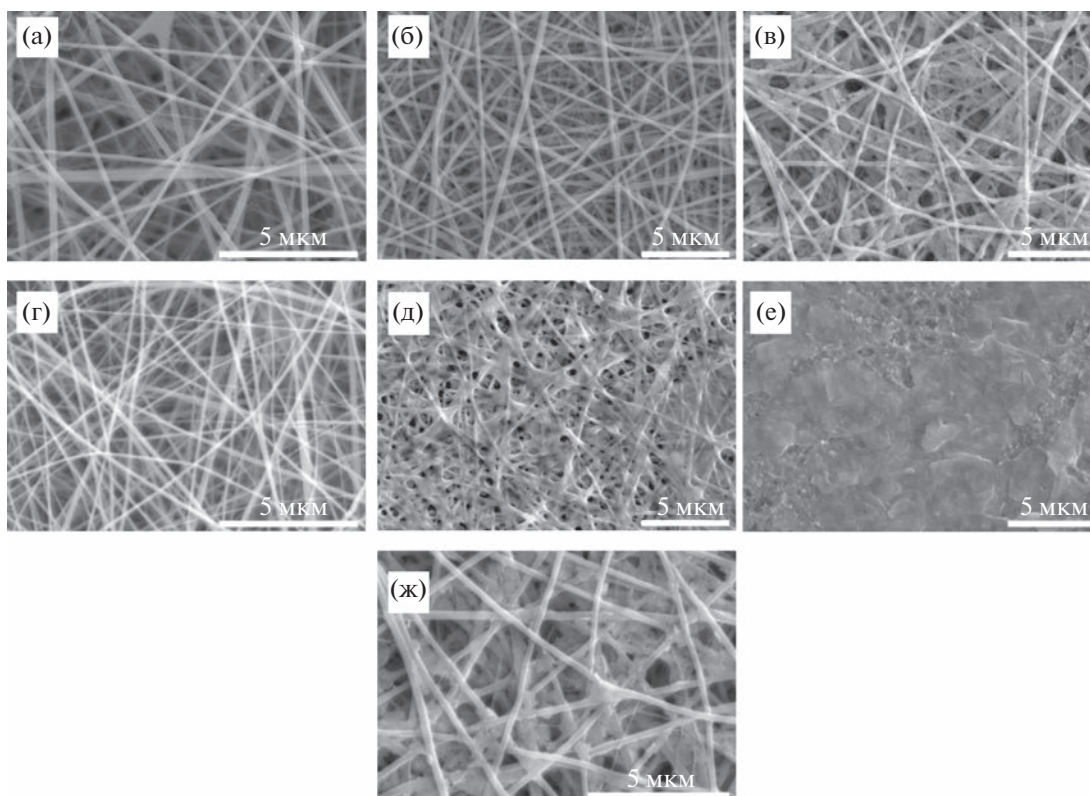


Рис. 3. Микрофотографии поверхности гибридной мембраны ТМ + Ti + ХИТ на разных стадиях модификации: (а) – после обработки глутаровым альдегидом; (б) – после обработки в медном купоросе; (в) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия (увеличение $\times 6.00k$); (г) – после термической сшивки; (д) – после обработки в медном купоросе; (е) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия; (ж) – после модификации нановолокон ферроцианидом меди и калия (увеличение $\times 10.0k$).

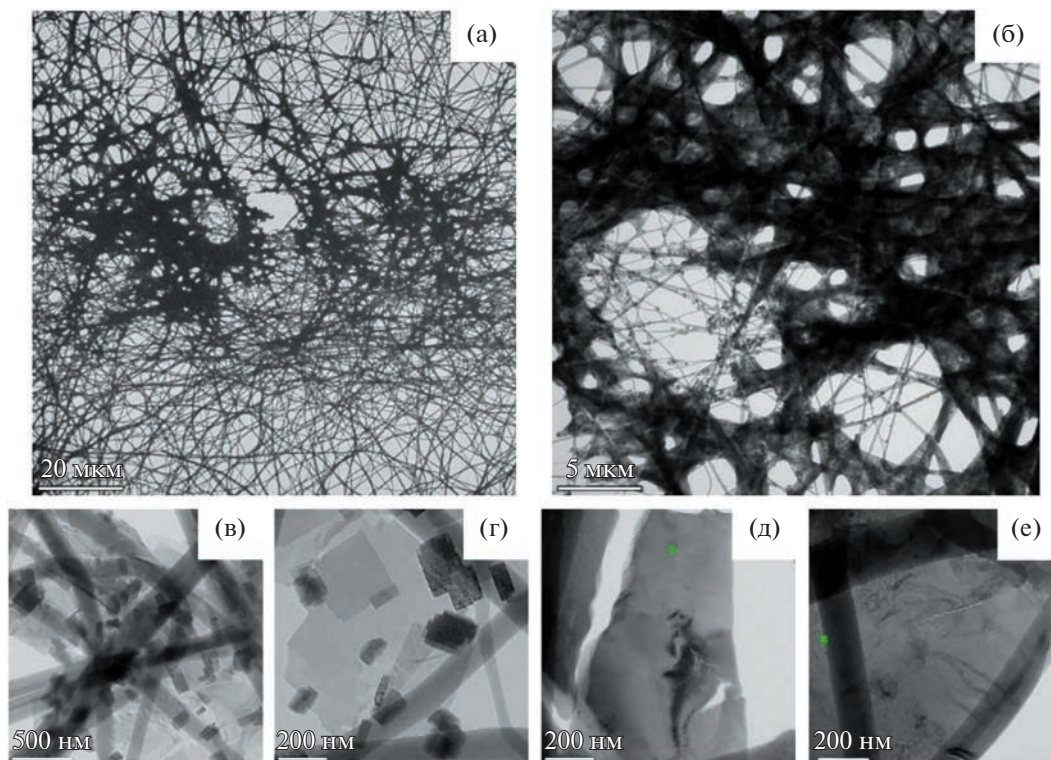


Рис. 4. Снимки ПЭМ TM + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (а), (б) — при низком увеличении; (в), (г), (д), (е)— при высоком увеличении.

сокой скоростью деструкции нановолокон в водной среде [34]. При исследовании стабильности нановолоконного слоя было установлено, что термически сшитые нановолокна подвергаются гидролитической деструкции при 37°C через 3 сут, а химически сшитый глутаровым альдегидом — через 7 сут. Первую стадию деструкции нановолоконного слоя можно визуальнo наблюдать уже после сорбции меди из 0.025 М раствора CuSO_4 в течение 1 ч (рис. 3д).

Модификация нановолоконного слоя, сшитого глутаровым альдегидом, ферроцианидом калия приводит к образованию комплексных соединений Cu-ФЦК на поверхности нановолокон (рис. 3в). Комплексные соединения выглядят в виде “чешуек” размером ~500 нм, хаотично расположенных по всей длине нановолокон (рис. 3в, 3е). Сорбция меди не приводит к видимым изменениям нановолокна (рис. 3б). Таким образом, для создания гибридной мембраны нановолоконный слой из хитозана необходимо сшивать глутаровым альдегидом.

Микроструктуру нановолоконного слоя с Cu-ФЦК исследовали методом ПЭМ. В связи с методологическими особенностями метода (толщина образца должна быть не более 100 нм) образцы изготавливались путем нанесения нановолоконного слоя из хитозана на стандартные (3 мм)

сетки с ячейкой 200×200 мкм. Затем, сетки с нановолоконным слоем модифицировали методом, представленным в экспериментальной части. На рис. 4 представлены ПЭМ изображения в “светлом поле”. На изображениях, полученных при “низком” увеличении (рис. 4а), видно, что Cu-ФЦК пропитывает нановолокна неоднородно. В областях наибольшей концентрации Cu-ФЦК, его конгломераты напоминают монокристалл, пронизанный нановолокнами (рис. 4б).

При высоком увеличении картина кардинально меняется. Так, на рис. 4в, 4г можно наблюдать как конгломераты Cu-ФЦК образуют отдельные кристаллы размером 50–500 нм. На Рис. 4д, 4е, напротив, Cu-ФЦК напоминает монокристалл. Образовавшийся Cu-ФЦК на рис. 4д, 4е, по-видимому, не является поликристаллическим, поскольку в нем нет четких границ и областей (зерен). Кроме того, в полученном монокристалле Cu-ФЦК (рис. 4д, 4е) также наблюдается пористая структура.

На рис. 5 представлены микродифракционные картины кристаллов Cu-ФЦК, показанных на рис. 4в, 4г и рис. 4д, 4е. Картина электронной микродифракции, полученная для отдельных кристаллов (рис. 5а, 5б), показывает, что их структура имеет признаки кубической элементарной ячейки с параметром решетки $a \approx 10$ Å.

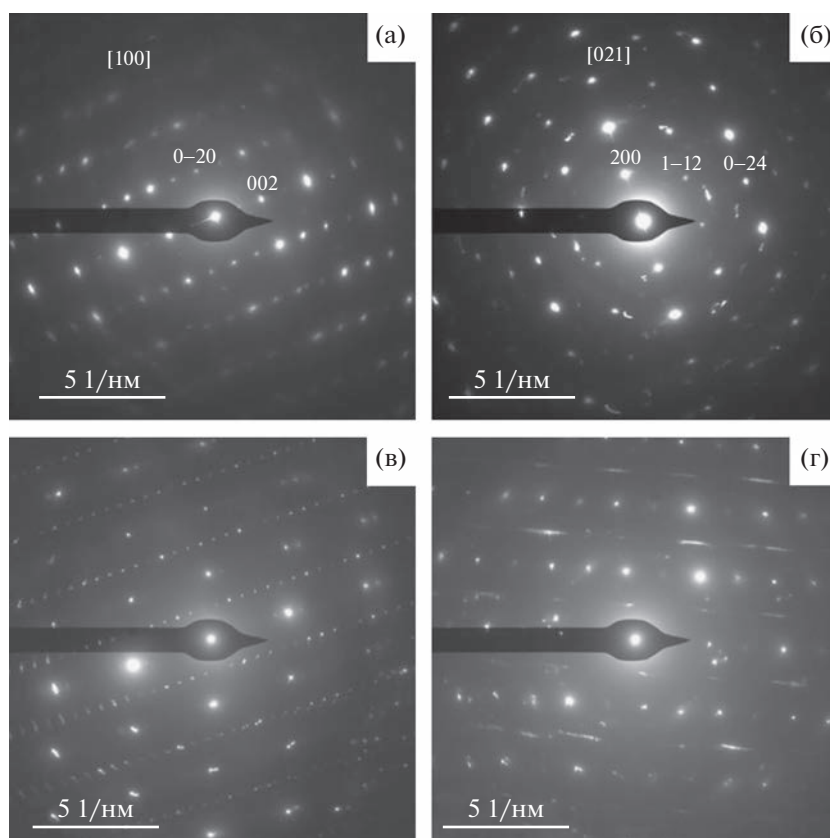


Рис. 5. Электронные микродифракционные картины кристаллов Cu-ФЦК в образце ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (а), (б) — отдельных кристаллитов; (в), (г) — монокристаллов.

Однако, эти же картины также подтверждают, что структура Cu-ФЦК относится к тетрагональной сингонии. На это указывает, в частности, присутствие на микродифракционных картинах кристаллографических плоскостей 001, 021 (рис. 5а) и 112 (рис. 5б), которые запрещены в кубической структуре $K_2Cu[Fe(CN)_6]$, описанной Rigamonti [35].

Микродифракционные картины монокристаллов Cu-ФЦК (рис. 5в, 5г), показывают, что структуры отдельных кристаллов отличаются (рис. 5а, 5б). Так, ряд отдельных кристаллов (рис. 5а, 5б) имеет монокристаллическую структуру, относящуюся к триклинной сингонии, и не является известной триклинной структурой $K_2Cu[Fe(CN)_6]$, описанной в [36]. Более того, можно заметить такую особенность структуры элементарной ячейки Cu-ФЦК (рис. 5д, 5г) как 6-слойную укладку определенных атомных плоскостей. На основании анализа ПЭМ можно сделать вывод, что нановолокна из хитозана аморфны, а структура Cu-ФЦК имеет две фазы, описанные выше.

Химический и структурный анализ Cu-ФЦК на поверхности нановолоконного слоя. Методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием приставки Smart iTX были идентифицированы

функциональные группы на поверхности хитозана после модификации ферроцианидом калия и меди (рис. 6). На рис. 6а представлен ИК-Фурье спектр образца ТМ + Ti + ХИТ/ГА. Подробный анализ функциональных групп данной мембраны представлен в работе [21, 37]. На рис. 6б представлен ИК-Фурье спектр образца ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК. На данном спектре присутствуют явно выраженные пики 2096 см^{-1} ($-C\equiv N$) и 2042 см^{-1} ($-C\equiv N$). Пик 2096 см^{-1} ($-C\equiv N$) соответствует соединению $K_2Cu[Fe(CN)_6]$. Гипсохромный сдвиг волнового числа для пика ($-C\equiv N$) обусловлен особенно сильным взаимодействием между атомом меди и лигандом $-C\equiv N$ из-за способности Cu^{2+} получать электроны из группы $-CN$ для принятия конфигурации $3d^{10}$ [38, 39]. Пик 2042 см^{-1} ($-C\equiv N$) также соответствует соединению $K_2Cu[Fe(CN)_6]$, а его появление вызвано влиянием матрицы из хитозана как сильного комплексообразователя с медью [40]. Пик 1610 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям гидроксильных групп молекул воды — как кристаллизованной, так и адсорбированной [41].

Согласно данным работ [42, 43] хитозан обладает высокой сорбционной активностью по отно-

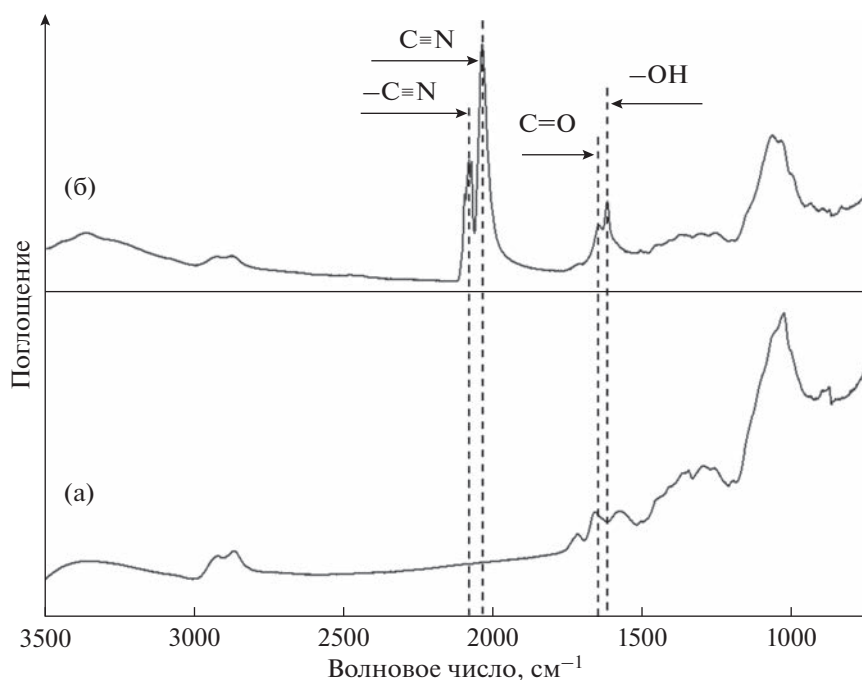


Рис. 6. ИК-Фурье спектры: (а) – ТМ + Ti + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

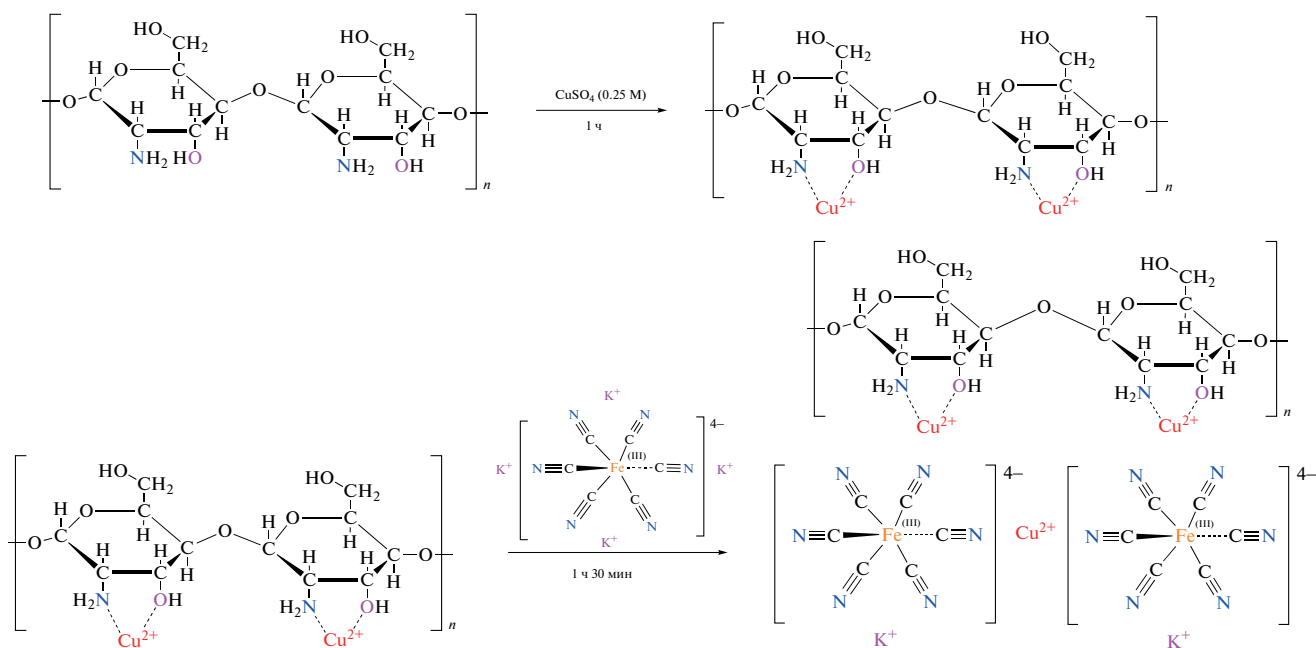


Рис. 7. Схема формирования Cu-ФЦК на нановолокнах из хитозана на примере $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.

шению к переходным металлам, в большей степени к ионам меди. Основными активными центрами сорбции являются гидроксильные и аминогруппы. Следовательно, в процессе модификации сшитого нановолоконного слоя в растворе 0.025 М $CuSO_4$ в течение 1 ч хитозановые нановолокна сорбировали ионы меди, образуя хелатные комплексы [26].

Ионы меди, находящиеся в хелатных комплексах с хитозаном, выступают в роли соединительного мостика между хитозаном и ферроцианатом калия и посредством обменной реакции образуют соединение Cu-ФЦК (рис. 7) [40].

Для подтверждения сорбции ионов меди исследовалась сорбционная емкость образцов ТМ +

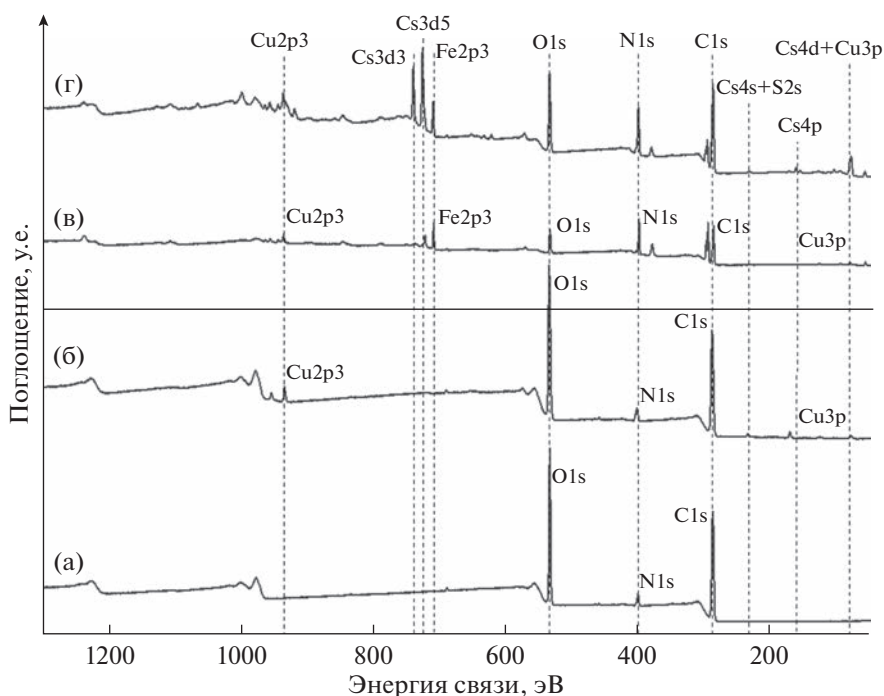


Рис. 8. РФЭС спектры: (а) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА/Cu²⁺ (C (CuSO₄) = 0.025M; T = 296K; t = 60 мин); (в) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК; (г) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК с сорбированными ионами цезия (C (Cs⁺) = 10⁻⁵ M; T = 296 K; t = 60 мин).

+ Тi + ХИТ, сшитых термически и глутаровым альдегидом. Анализ кинетики сорбции ионов меди показал, что образцы ТМ + Тi + ХИТ, сшитые термически и глутаровым альдегидом обладают сорбционной емкостью 127 ± 1 и 16 ± 1 мг/м², соответственно. Такая разница, возможно, связана с механизмом сшивания нановолоконного слоя. Так как в формовочном растворе присутствует уксусная кислота, термическая обработка приводит к образованию ацетамидных (хитиновых) заместителей в макромолекулах хитозана [37]. При химической сшивке альдегидные группы глутарового альдегида вступают в реакцию с аминогруппами хитозана, образуя нерастворимую в воде форму нановолокон из хитозана [29]. Таким образом, уменьшение числа свободных аминогрупп и гидроксильных групп хитозана приводит к снижению способности хитозана образовывать хелатные связи с медью. Следовательно, можно сделать вывод о том, что образование монолитного слоя, закрывающего поверхность ТМ + Тi, о котором мы сообщали выше, может быть вызвано не только скоростью деструкции хитозана, но и образованием избыточного количества Cu-ФЦК.

Методом РФЭС проведен качественный контроль наличия ионов меди, калия, железа, углерода, кислорода и азота, необходимых для образования Cu-ФЦК. Анализ проводили со стороны волоконного слоя. На рис. 8б представлен спектр

образца ТМ + Тi + ХИТ/ГА/Cu²⁺ в данном спектре обнаружены пики меди (Cu2p3 и Cu3p), что свидетельствует о том, что медь сорбировалась из раствора CuSO₄ на нановолокнах. В этом же образце были обнаружены следы серы (S2p) и титана (Ti2p). На рис. 8в представлен спектр ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК. В данном спектре были обнаружены все ранее видимые элементы, и добавились калий (K2p) и железо (Fe2p), что подтверждает наличие всех необходимых элементов для образования Cu-ФЦК. Дополнительно, методом РФЭС проведен качественный контроль гибридной мембраны на присутствие ионов цезия после контакта образцов с раствором CsCl (10⁻⁵ M CsCl; T = 296K; t = 60 мин). На рис. 8г добавились пики сорбированного цезия (Cs2p3, Cs3d5, Cs4s, Cs4p и Cs4d), что подтверждает сорбционную активность материала по отношению к ионам цезия. О количественных характеристиках сорбционных свойств гибридной мембраны мы поговорим ниже.

Методом РСА было установлено, что фазовый состав гибридной мембраны ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК отличается от ТМ + Тi + ХИТ/ГА (рис. 9). Углы $2\theta = 16.9^\circ, 18.0^\circ$ и $34.2^\circ, 36.4^\circ$ с приемлемой точностью соответствуют кристаллографическим плоскостям 002, 200 и 004, 400 фазы K₂Cu[Fe(CN)₆], которая согласно [44] обладает тетрагональной элементарной ячейкой с пара-

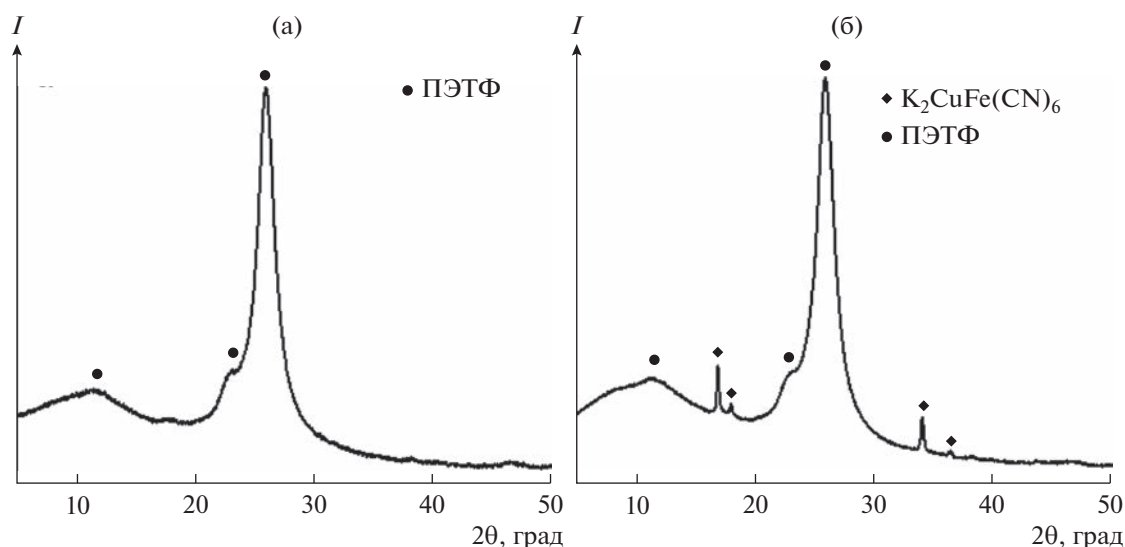


Рис. 9. Рентгенограммы образцов: (а) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА; (б) – ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

метрами $a = 9.85 \text{ \AA}$, $c = 10.50 \text{ \AA}$. Искажение Яна–Теллера, также демонстрирует расщепление дифракций 200 и 400 ($2\theta = 17.7^\circ$ и $35.9^\circ \text{ CuK}\alpha$) кубической кристаллической структуры $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($a = 9.99 \text{ \AA}$) из-за небольшой деформации ее элементарной ячейки [35]. Несмотря на то, что пики от $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ малы по интенсивности и трудноразличимы на фоне дифракционной картины от ПЭТФ и хитозана с максимумом $2\theta = 25.85^\circ$ [45], можно сделать вывод, что ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК содержит в своем составе данную фазу.

Мембранно-сорбционные характеристики гибридной мембраны. Так как мы позиционируем полученный материал как мембранно-сорбционный, немаловажными параметрами являются удельная производительность по чистой воде, заряд поверхности и сорбционная способность по отношению к ионам цезия.

Была измерена удельная производительность по чистой воде ТМ + Тi, ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК (рис. 10а). (Напомним, что количество сухого хитозана на ТМ + Тi формата А4 площадью 620 см^2 составило 0.2 г, а толщина напыленного слоя, согласно микрофотографиям среза (рис. 2), составила $\sim 50 \text{ мкм}$). Удельная производительность (W) ТМ + Тi составила $0.74 \pm 0.08 \text{ л/(ч см}^2\text{)}$ при давлении 0.06 МПа. Удельная производительность ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК составила 0.67 ± 0.06 и $0.53 \pm 0.05 \text{ л/(ч см}^2\text{)}$, соответственно, что говорит о незначительном снижении удельной производительности по сравнению с исходной ТМ + Тi. Падение удельной производительности связано с частичной закупоркой пор, из-за склонности к набуханию в воде нановолокон.

Проведение электрокинетических измерений в мембранах позволяет определить изоэлектрические точки и знак заряда их поверхности. Гибридная мембрана на основе ТМ + Тi + ХИТ/ГА обладает набором как кислых ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$), так и основных ($-\text{NH}_2$) групп и является амфотерной. Модификация данного материала ферроцианидом меди и калия должна изменить заряд поверхности и положение изоэлектрической точки.

На рис. 10б представлен график зависимости дзета-потенциала ТМ + Тi, ТМ + Тi + ХИТ/ГА и ТМ + Тi + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК от величины pH. Заряд поверхности ТМ + Тi + ХИТ/ГА увеличивается относительно ТМ + Тi и смещает изоэлектрическую точку в кислую область ($pI = 3.2$). Данное изменение связано с увеличением количества кислых групп. После модификации ТМ + Тi + ХИТ/ГА ферроцианидом меди и калия заряд поверхности снижается, и изоэлектрическая точка возвращается к исходному значению ТМ + Тi ($pI = 4.5$). Следовательно, после модификации нановолоконного слоя ферроцианидом меди и калия поверхность хитозана покрывается Cu-ФЦК, что и приводит к снижению заряда поверхности.

Изучение адсорбции ионов цезия является главной целью данной работы. Напомним, что основная задача данного материала – обладать возможностью одновременной селективной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме. В соответствии с предложенной авторами концепцией (рис. 1), коллоидные частицы размером 0.3 мкм с адсорбированными ионами цезия задерживаются микрофильтрационной ТМ + Тi [23]. Ионы цезия, не сорбированные на коллоидных частицах, задерживаются нановолокнами из хитозана, модифицированного ферроцианидом меди и калия, ко-

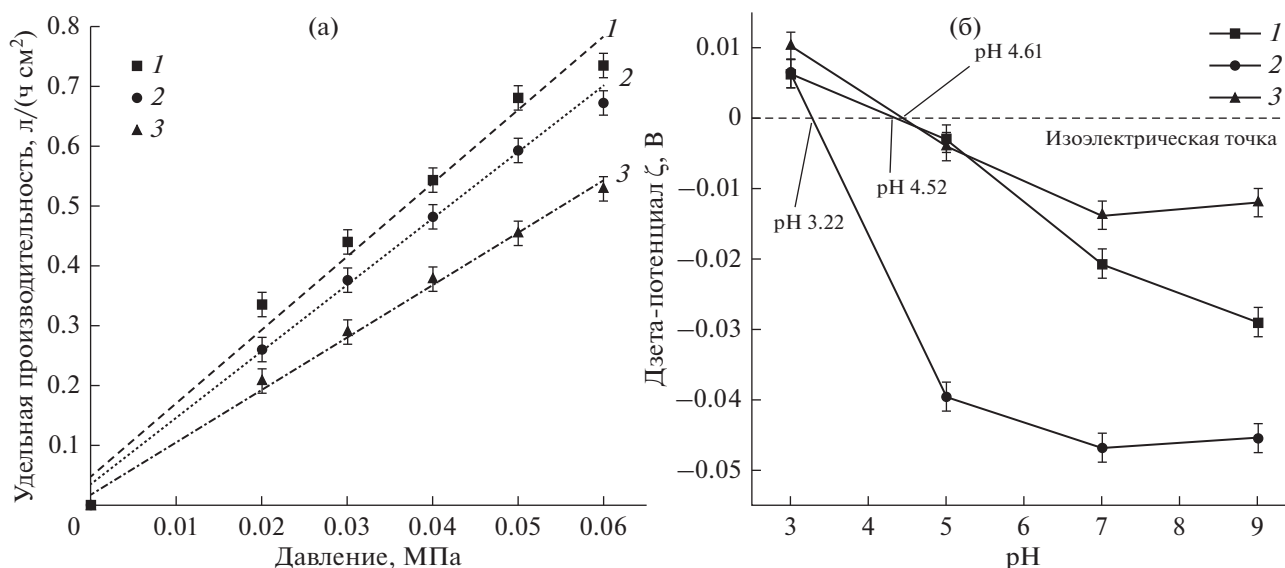


Рис. 10. (а) – Усредненная водопроницаемость и (б) – дзета-потенциал в зависимости от pH электролита (1) – ТМ + Ti; (2) – ТМ + Ti + ХИТ/ГА; (3) – ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК.

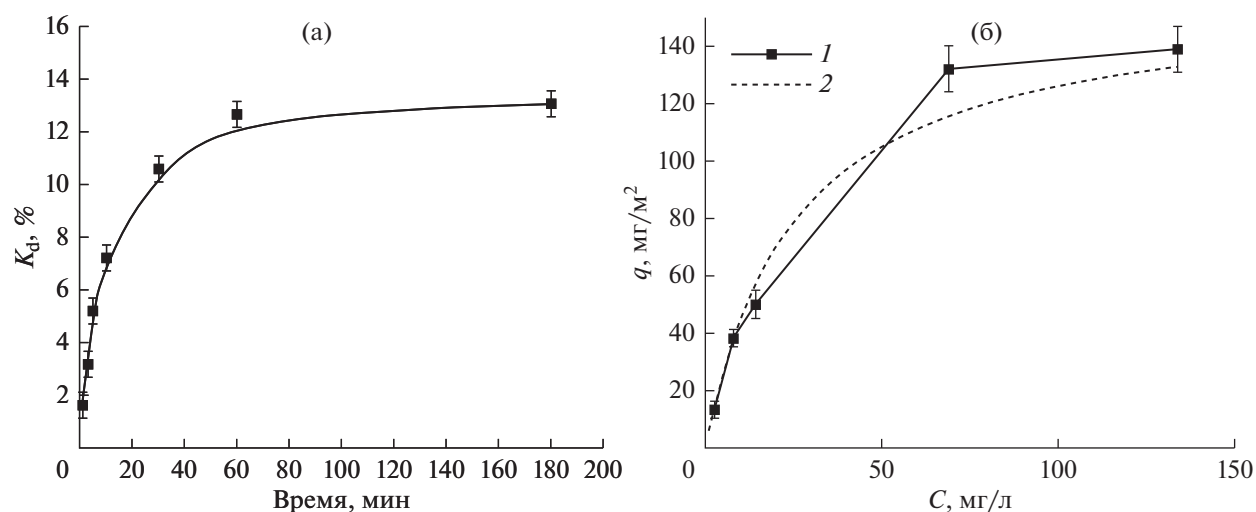


Рис. 11. (а) – Кинетика адсорбции ионов цезия из 0.001 М раствора CsCl ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК по данным ИСП-ОЭС; (б) изотерма адсорбции ионов цезия из растворов CsCl ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК: (1) – экспериментальная ($T = 296\text{ K}$; $t = 60\text{ мин}$); (2) – аппроксимация экспериментальных данных по уравнению Ленгмюра.

торый посредством ионного обмена сорбирует ионы цезия.

Для определения времени, при котором сорбция ионов цезия на исследуемой гибридной мембране выходит на плато, была исследована кинетика адсорбции цезия из 0.001М раствора CsCl (рис. 11а). Методом ИСП-ОЭС определяли количество цезия, оставшегося в растворе. Сорбция ионов цезия через 60 мин достигла 91% от предельной сорбционной емкости по уравнению Ленгмюра.

Для определения сорбционной емкости ТМ + Ti + ХИТ/ГА + Cu-ФЦК была измерена изотерма адсорбции ионов Cs⁺ (рис. 11б). Экспериментальным путем было установлено, что ТМ + Ti + ХИТ/ГА сорбирует менее 0.001 мг/м² ионов цезия, таким образом в качестве основного сорбента мы считали ферроцианид меди и калия. Величина адсорбции (q) гибридной мембраны составила $13.4 \pm 1.1\text{ мг/м}^2$ ($C(\text{Cs}^+) = 10^{-5}\text{ М}$; $T = 296\text{ K}$). Коэффициент сорбции (K_d) был равен 65% относительно 10^{-5} М раствора CsCl ($T = 296\text{ K}$). Подтверждение того, что ионы цезия были сорби-

рованы полученной гибридной мембраной, представлены на РФЭС спектрах (рис. 8г). В результате аппроксимации адсорбции Cs^+ на $\text{TM} + \text{Ti} + \text{ХИТ/ГА} + \text{Cu-ФЦК}$ (рис. 11б) было выявлено, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. Предельная величина адсорбции (q_∞) равна 158 ± 15 мг/м². Полученная величина предельной адсорбции коррелирует с данными, полученными в работах [15, 46]. Так, например в работе [46] предлагают подход по получению коллоидостабильных сорбентов для удаления ионов цезия. В качестве основы применяли частицы латекса, которые функционализировались ферроцианидами переходных металлов. Данный вид сорбента имеет предельную величину адсорбции 44.6 мг/г по отношению к ионам цезия. В работе [15] был получен композитный сорбент на основе сферически гранулированного хитозана, модифицированного ферроцианидом меди и калия. Данный вид сорбента имеет предельную величину адсорбции 42.3 мг/г по отношению к ионам цезия. Для сравнения, нами была пересчитана предельная величина адсорбции ионов цезия ферроцианидом меди и калия на поверхности нановолоконного слоя и составила 42 ± 14 мг/г. Таким образом можно сделать вывод о том, что волоконные сорбенты могут не уступать по сорбционным способностям сферически гранулированным сорбентам на основе хитозана, модифицированными ферроцианидными комплексами. Все вышеприведенные данные получены в бинарном растворе хлорида цезия (рН 5.6). Для дополнительного подтверждения эффективности сорбции ионов цезия на получаемых гибридных мембранах требуется провести исследования влияния ионной силы, рН среды и наличия примесных ионов. Эти исследования выходят за рамки представленной работы и являются предметом самостоятельного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог работы по созданию экспериментальных образцов гибридной мембраны для селективной сорбции ионов цезия и задержанию цезия в коллоидной форме, можно сделать ряд предварительных выводов. Концепция создания гибридной мембраны, состоящая в объединении традиционной микрофильтрационной трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, модифицированного ферроцианидом калия и меди, может быть технически реализована. Высокая адгезия нановолоконного слоя, полученного методом электроформования, к поверхности мембраны обеспечивается электропроводящим металлическим слоем. В качестве металла был выбран инертный в водных средах титан, а его нанесение было технически реализовано методом

магнетронного напыления. Процессы нанесения титана и нановолоконного слоя могут быть осуществлены с использованием рулонных технологий, что является важным условием для масштабирования технологического процесса получения гибридных мембран. Проведена модификация нановолоконного слоя из хитозана ферроцианидом меди и калия. Установлено, что ферроцианидные комплексы не формируются на поверхности трековой мембраны и тем самым оставляют селективную структуру мембраны нетронутой. Показано, что для создания гибридной мембраны толщина нановолоконного слоя не должна превышать 50 мкм. При более высоких толщинах нановолоконного слоя формирующийся слой ферроцианидного комплекса приводит к механическим деформациям исходной трековой мембраны. Удельная производительность гибридной мембраны по чистой воде лишь незначительно уступает таковой для $\text{TM} + \text{Ti}$. Изучение структуры и морфологии гибридной мембраны с использованием широкого спектра аналитических методов (РЭМ, ПЭМ, РФЭС, РСА, ИК-Фурье спектроскопия) доказывает, что в состав гибридной мембраны входит комплекс ферроцианида калия и меди. Подтверждением способности гибридной мембраны сорбировать ионы цезия из водных растворов является предельная величина адсорбции, равная 158 ± 15 мг/м². Это доказывает правильность методологических подходов к модификации нановолоконного слоя из хитозана ферроцианидом меди и калия, которые ранее были применены для создания сферически гранулированных сорбентов.

Целевой функцией разработанной гибридной мембраны является удаление цезия в ионной и коллоидной форме из водных сред без применения обратного осмоса или ультрафильтрации. В связи с поставленной задачей планируется дальнейшее исследование эксплуатационных характеристик (производительность, селективность) разработанных гибридных мембран в модельных растворах, содержащих как свободные ионы цезия, так и неорганические коллоидные частицы кремнеземов, несущих на своей поверхности адсорбированные ионы цезия. В рамках представленной концепции планируется создание более сложной структуры в виде “сэндвича” (который представляет из себя две гибридные мембраны, сложенные вместе волоконными слоями навстречу друг другу). Причиной создания трехслойной гибридной мембраны могут быть следующие факторы. Так, при фильтрации со стороны ТМ часть перепада давления будет приходиться на волоконный слой, и от него могут отделяться частички волокон и ферроцианида с адсорбированным цезием. Время прохождения фильтруемой среды с ионами цезия сквозь нановолоконный слой мало. Создание “сэндвича”

позволит увеличить объем сорбента и время сорбции ионов цезия в гибридной мембране, и как следствие, повысит ее селективность. Предложенный подход к созданию микрофильтрационных гибридных мембран позволит расширить возможности технологий удаления радионуклидов из гидрографической сети.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

q	величина адсорбции, мг/м ²
q_{∞}	предельная величина адсорбции, мг/м ²
C_i	концентрация до сорбции, мг/л
C_f	концентрация после сорбции, мг/л
V	объем раствора, л
S	площадь гибридной мембраны, м ²
T	температура, К
t	время, мин
C	концентрация, мг/л
m	масса, мг
P	давление, МПа
ζ	дзета-потенциал, В

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренков И.П., Лащенко Т.Н., Шандала Н.К., Киселев С.М. Основы радиоэкологического и гигиенического мониторинга окружающей среды. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2021.
2. Калмыков С.Н. Миграция радионуклидов через геохимические барьеры Дис. канд. хим. наук: 02.00.14. М.: Ин-т, 2000.
3. Василенко И.Я., Василенко О.И. "Радиоактивный цезий." // Энергия: экономика, техника, экология. 2001. № 7. С. 16–22.
4. Khulbe K.C., Matsuura T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques // Appl. Water Sci. Springer Berlin Heidelberg, 2018. V. 8. № 1. P. 1–30.
5. Sharma S., Bhattacharya A. Drinking water contamination and treatment techniques // Appl. Water Sci. Springer Berlin Heidelberg, 2017. V. 7. № 3. P. 1043–1067.
6. Samstag R.W., Ducoste J.J., Griborio A., Nopens I., Batstone D.J., Wicks J.D., Saunders S., Wicklein E.A., Kenny G., Laurent J. CFD for wastewater treatment: An overview // Water Sci. Technol. 2016. V. 74. № 3. P. 549–563.
7. Gebreyessu G.D. Status of hybrid membrane–ion-exchange systems for desalination: a comprehensive review // Appl. Water Sci. Springer International Publishing. 2019. V. 9. № 5.
8. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.М. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. Zheleznov V.V., Vysotskii V.L. Application of fibrous carbon ferrocyanide sorbents for removing cesium and co-

- balt from large volumes of sea water // At. Energy. 2002. V. 92. № 6. P. 493–500.
10. El-Shazly E., Dakrouy G.A., Someda H.H. Sorption of ¹³⁴Cs radionuclide onto insoluble ferrocyanide loaded silica-gel // J. Radioanal. Nucl. Chem. Springer International Publishing. 2021. V. 329. № 1. P. 437–449.
11. Watari K., Imai K., Ohmomo Y., Muramatsu Y., Nishimura Y., Izawa M., Baciles L.R. Simultaneous adsorption of Cs-137 and I-131 from water and milk on "metal ferrocyanide-anion exchange resin" // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. V. 25. № 5. P. 495–499.
12. Mimura H., Ikarashi Y., Ishizaki E., Matsukura M. Selective decontamination and stable solidification of Cs-insoluble ferrocyanide by zeolites // 6th Forum New Mater. Part B. 2014. V. 94. P. 75–84.
13. Ikarashi Y., Mimura H., Nakai T., Niibori Y., Ishizaki E., Matsukura M. Selective cesium uptake behavior of insoluble ferrocyanide loaded zeolites and development of stable solidification method // J. Ion Exch. 2014. V. 25. № 4. P. 212–219.
14. Bykov G.L., Milyutin V.V., Ershov B.G., Korchagin Yu.P., Gelis V.M., Bessonov A.A. Radiation resistance of a composite ferrocyanide-silica gel sorbent // Radiochemistry. 2011. V. 53, № 2. P. 191–195.
15. Rumyantseva E.V., Veleshko A.N., Kulyukhin S.A., Veleshko I.E., Shaitura D.S., Rozanov K.V., Dmitrieva N.A. Preparation and properties of modified spherically granulated chitosan for sorption of ¹³⁷Cs from solutions // Radiochemistry. 2009. V. 51. № 5. P. 496–501.
16. Egorin A.M., Didenko N.A., Kaidalova T.A., Zemskova L.A. Preparation and properties of chitosan-containing ferrocyanide sorbents for the sorption of ¹³⁷Cs from liquid media // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 3. P. 275–282.
17. Lee J.H., Suh D.H. Entropy, enthalpy, and gibbs free energy variations of ¹³³Cs via CO₂-activated carbon filter and ferric ferrocyanide hybrid composites // Nucl. Eng. Technol. Elsevier Ltd. 2021. V. 53. № 11. P. 3711–3716.
18. Gaur S. Determination of Cs-137 in environmental water by ion-exchange chromatography // J. Chromatogr. A. 1996. V. 733. № 1–2. P. 57–71.
19. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media // Radiochim. Acta. 2016. V. 104. № 9. P. 657–661.
20. Pereao O., Uche C., Bublikov P.S., Bode-Aluko C., Rossouw A., Vinogradov I.I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L. Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metalized track-etched membranes: fabrication and characterization // Mater. Today Chem. Elsevier Ltd. 2021. V. 20. P. 100416.
21. Vinogradov I.I., Petrik L., Serpionov G.V., Nechaev A.N. Composite membrane based on track-etched membrane and chitosan nanoscaffold // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. № 6. P. 400–410.
22. Berber M.R. Current advances of polymer composites for water treatment and desalination // J. Chem. 2020. V. 2020. P. 1–19.
23. Mchedlishvili B., Beryozkin V.V., Oleinikov V., Vilensky A., Vasilyev A. Structure, physical and chemical properties and applications of nuclear filters as a new class of membranes // J. Memb. Sci. 1993. V. 79. № 2–3. P. 285–304.

24. *Veleshko I., Veleshko A., Rumjantseva E.V.* Method of producing chitosan-containing sorbent: Pat. 2430777 Russia. 2011.
25. *Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Структурные и физико-химические свойства тонких пленок диоксида титана, полученных методом реактивного магнетронного напыления, на поверхности трековых мембран // Мембраны и Мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253. [*Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A.* Structural and physicochemical properties of titanium dioxide thin films obtained by reactive magnetron sputtering, on the surface of track-etched membranes // *Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. № 10. P. 759–768.]
26. *Mekahlia S., Bouzid B.* Chitosan-Copper (II) complex as antibacterial agent: synthesis, characterization and coordinating bond- activity correlation study // *Phys. Procedia*. Elsevier, 2009. V. 2. № 3. P. 1045–1053.
27. *Дмитриев Ю.А., Шиповская А.Б., Коссович Л.Ю.* Влияние характеристик прядильного раствора и параметров электроформирования на скорость образования и диаметр волокон из хитозана // Химия и химические технологии. 2011. Т. 54. № 11. С. 109–112.
28. *Хоменко А.Ю., Попрядухин П.В., Богомолова Т.Б., Добровольская И.П., Мамагулашвили В.Г., Шепелев А.Д., Чвалун С.Н., Юдин В.Е., Иванькова Е.М.* Матрицы на основе нановолокон хитозана для клеточных технологий // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 9. С. 41–45. [*Khomenko A.Y., Bogomolova T.B., Magulashvili V.G., Shepelev A.D., Popryadukhin P.V., Dobrovol'skaya I.P., Yudin V.E., Ivan'kova E.M., Chvalun S.N.* Matrices based on chitosan nanofibers for cell technologies // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. V. 8. № 9–10. P. 639–643.]
29. *Li Bin, Shan Chang-Lin, Zhou Qing, Fang Yuan, Wang Yang-Li, Xu Fei, Han Li-Rong, Ibrahim Muhammad, Guo Long-Biao, Xie Guan-Lin, Sun Guo-Chang.* Synthesis, characterization, and antibacterial activity of cross-linked chitosan-glutaraldehyde // *Mar. Drugs*. 2013. V. 11. № 5. P. 1534–1552.
30. *Панарин Е.Ф., Нудьга Л.А., Петрова В.А., Бочек А.М., Гофман И.В., Лебедева М.Ф., Блинова М.И., Спичкина О.Г., Юдинцева Н.М., Пинаев Г.Л.* Матрицы для культивирования клеток кожи человека на основе природных полисахаридов – хитина и хитозана // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. 2009. Т. 4. № 3. С. 42–46.
31. *Liu A., Berglund L.A.* Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on montmorillonite and cellulose nanofibers—Improvements due to chitosan addition // *Carbohydr. Polym.* Elsevier Ltd., 2012. V. 87. № 1. P. 53–60.
32. *Густова М.В., Виноградов И.И., Густова Н.С., Нечаев А.Н.* Изучение сорбции цезия модифицированной трековой мембраной // Тез. докл. X Российской конференции с международным участием “Радиохимия-2022”. М.: Адмирал Принт, 2022. С. 86.
33. *Березкин В.В., Васильев А.Б., Цыганова Т.В., Мчедlishvili Б.В., Апель П.Ю., Орелович О.Л., Олейников В.А., Простякова А.И., Хохлова Т.Д.* Асимметричные/трековые мембраны: поверхностные и эксплуатационные свойства // Мембраны. 2008. Т. 4. № 40. С. 3–4.
34. *Виноградов И.И., Еремин П.С., Поддубиков А.В., Гильмутдинова И.Р., Нечаев А.Н.* Биопластичный материал на основе ионно-трековых раневых покрытий и нанокаркаса хитозана // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 55–60.
35. *Rigamonti R.* Structure of cupriferrrocyanides I. copper ferrocyanide and potassium copper ferrocyanide // *Gazz. Chim. Ital.* 1937. V. 67. P. 137–146.
36. *Loos-neskovic C., Ayrault S., Badillo V., Jimenez B., Garnier E., Fédoroff M., Deborah Jones J., Merinov B.* Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium // *J. Solid State Chem.* 2004. V. 177. № 6. P. 1817–1828.
37. *Зоткин М.А., Вухорева Г.А., Кечекьян А.С.* Термомодификация хитозановых пленок в форме солей с различными кислотами // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 2. С. 359–363.
38. *Ojwang D., Grins J., Wardecki D., Valvo M., Renman V., Häggström L., Ericsson T., Gustafsson T., Mahmoud A., P Hermann R., Svensson G.* Structure characterization and properties of k-containing copper hexacyanoferrate // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55., № 12. P. 5924–5934.
39. *Irina Malakhova, Yuliya Privar, Yuliya Parotkina, Aleksandr Mironenko, Marina Eliseikina, Denis Balatskiy, Alexey Golikov, Svetlana Bratskaya* Rational design of polyamine-based cryogels for metal ion sorption // *Molecules*. 2020. V. 25. № 20. P. 1–17.
40. *Таганов И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я., Кузнецов В.Г., Корольков А.П.* Химия ферроцианидов. М.: “Наука”, 1971.
41. *Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машеров Н.П., Григорьев С.В.* Адсорбционно-структурные свойства интеркалированных ферроцианидов кобальта // Труды БГТУ. Серия 2 Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2018. Т. 2. № 1. С. 128–134.
42. *Guibal E.* Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review // *Sep. Purif. Technol.* 2004. V. 38. № 1. P. 43–74.
43. *Lima I.S., Airoidi C.* Interaction of copper with chitosan and succinic anhydride derivative – A factorial design evaluation of the chemisorption process // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2003. V. 229. № 1–3. P. 129–136.
44. *Gellings P.J.* Structure of some Hexacyanoferrates (II) of the Type $K_2M_{II}Fe(CN)_6$ // *Zeitschrift für Phys. Chemie*. 1967. V. 54. № 5–6. P. 296–301.
45. *Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Емаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* Структура и фазовый состав тонких пленок TiO_2 , нанесенных на металлизированные трековые мембраны из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010–1020. [*Artoshina O.V., Semina V.K., Kochnev Y.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Milovich F.O., Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Rossouw A., Gorberg B.L.* Structure and phase composition of thin TiO_2 films grown on the surface of metallized track-etched polyethylene terephthalate membranes by reactive magnetron sputtering // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52. № 9. P. 945–954.]
46. *Avramenko V., Bratskaya S., Zhelezov V., Sheveleva I., Voitenko O., Sergienko V.* Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 186. № 2–3. P. 1343–1350.