



Рисунок 8 — Общий вид неоязыка через три месяца (вид спереди)



Рисунок 9 — Общий вид неоязыка через три месяца (вид сбоку)

Заключение

1. Разработанный нами метод V-образной резекции передней трети тела языка с применением интрооперационного гистологического исследования краев резекции не нарушает принципов онкологической надежности.

2. Одномоментная глоссопластика пострезекционного дефекта слизисто-мышечными лоскутами из остатков собственных тканей языка позволяет восстановить анатомическую форму передней трети неоязыка, функции речи и глотания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Давыдов, М. И. Статистика злокачественных новообразований в России и странах СНГ в 2007 г. / М. И. Давыдов, Е. М. Аксель. — Вестник РОНЦ им. Блохина РАМН. — 2009. — № 3, приложение.
2. Пачес, А. И. Опухоли головы и шеи / А. И. Пачес. — М.: Медицина, 2000. — С. 144–177.

3. Shah, J. Current Concepts in Head & Neck Surgery and Oncology / J. Shah // N. N. Blochin Russian Cancer Research Centr. — Moscow, 16–18 October 2008.

4. Кицманюк, З. Д. Первично-реконструктивные операции у больных злокачественными новообразованиями ротоглотки и ретромолярной области / З. Д. Кицманюк, Е. Л. Чойнзонов, В. А. Новиков // Органосохраняющие и реконструктивные операции в онкологии. — Материалы Всесоюзной конференции. — Томск, 1991. — С. 79–81.

5. Сукошко, О. Г. Алгоритмы диагностики и лечения злокачественных новообразований / О. Г. Сукошко, С. А. Красный // Приказ МЗ Республики Беларусь № 258 от 11.03.2012 г. — С. 18–28.

6. Дунаевский, В. А. Предопухолевые заболевания и злокачественные опухоли слизистых оболочек полости рта / В. А. Дунаевский, Ю. А. Шеломенцев. — Л.: Медицина, 1986. — С. 124–126.

7. Imai, S. Articulatory function after resection of the tongue and floor of the mouth: palatometric and perceptual evaluation / S. Imai, K. J. Michi // Speech Hear Res. — 1992. — Vol. 35(1). — P. 68–78.

8. Functional results after total or near total glossectomy with laryngeal preservation / R. S. Weber [et al.] // Arch. Otolaryngol. // Head Neck Surg. — 1991. — Vol. 117. — P. 512–517.

9. Speech outcomes in Cantonese patients after glossectomy / R. K. Wong [et al.] // Head Neck Surg. — 2007. — Vol. 29. — P. 758–764.

Поступила 04.03.2014

УДК 541.49 + 546. 56

НОВЫЕ ЦЕЗИЙ-ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В РАДИОЭКОЛОГИИ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТРИЧНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ЖЕЛЕЗО-МЕДЬ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОВ (II)

В. А. Шумилин, Ю. М. Жученко, В. А. Игнатенко

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины
Гомельский государственный медицинский университет

Предложен новый методический подход синтеза препаратов бинарных гексацианоферратов (II) 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 гексацианоферратов (II) меди и железа в процессе синтеза.

Ключевые слова: бинарные препараты, анализ ИК-Фурье спектров, радионуклиды цезия.

NEW CAESIUM SELECTIVE SORPTION MATERIALS IN RADIOECOLOGY. SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF MATRIX PRODUCTS ON THE BASIS OF BINARY IRON-COPPER HEXACYANOFERRATES (II)

V. A. Shumilin, Y. M. Zhuchenko, V. A. Ignatenko

F. Scorina Gomel State University
Gomel State Medical University

The article offers a new methodical approach to synthesis of binary hexacyanoferrate preparations (II) on the matrix of activated charcoal. It presents the experimental results of studies of blocking of cesium radionuclides in

simulated water-salt solution. The work suggests a different phase state of binary preparations, depending on the mass ratio copper and iron hexacyanoferrates (II) in the course of synthesis.

Key words: binary preparations, analysis Fure of spectra, caesium.

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, насколько серьезным в обозначенной проблеме может являться и фактор природных катастроф.

В этой связи определенную научно-практическую значимость имеют исследования, направленные на разработку новых методических и технологических подходов к синтезу 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 к 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, то есть 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 0,01М растворами смеси ионов Fe^{3+} и 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 $Cu_2[Fe(CN)_6]$ в интервале 0÷100 % (соответственно, 100÷0 % по отношению к $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). 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 [11].

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 spescas» 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 — $CoK\alpha$; фильтр — Fe; монохроматор отсутствует; $U = 40\text{ кВ}$; $I = 25\text{ мА}$; образец не вращался. Регистрация общего спектра проводилась в интервалах углов 20° : $10,00\text{--}80,00$ с шагом $0,1^\circ$.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлен фрагмент частицы древесного активированного угля с имобилизованными частицами бинарного ферроцианида $nFe_4[Fe(CN)_6]_3 \times mCu_2[Fe(CN)_6]$, которые локализуются на внутренней поверхности сосудов в виде частиц размером $0,5\text{--}3\text{ мкм}$.

По результатам исследований установлено, что наиболее высокий коэффициент распределения имеют препараты с массовой долей ферроцианида меди в бинарном ферроцианиде $70\text{--}75\%$ ($K_d(^{137}Cs) = 10^6\text{ см}^3/\text{г}$) в

пересчете на активное начало, что значительно превосходит показатель K_d (^{137}Cs) = $3,4 \cdot 10^4$ для известного препарата «Ферро-

цин». Достаточно высокими значениями K_d обладают препараты с массовой долей ферроцианида меди 30–35 %.

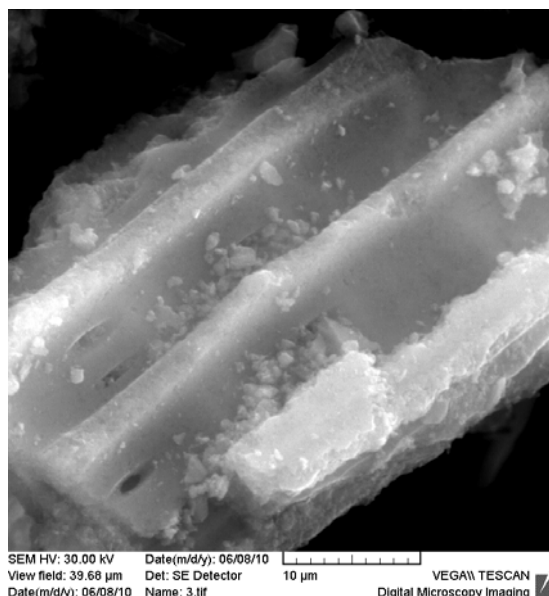


Рисунок 1 — Электронно-микроскопическое изображение фрагмента частицы древесного активированного угля с нанесенным препаратом бинарного ферроцианида

Если предположить, что в процессе синтеза формируется простая смесь ферроцианидов железа и меди, то должен соблюдаться принцип аддитивности, то есть коэффициент распределения ^{137}Cs в любой точке равен сумме вкладов компонентов в зависимости от массовой доли каждого из них. На рисунке 2 показаны

величины коэффициента нарушения аддитивности $\alpha = K_d^{\text{эксп}}/K_d^{\text{расч}}$. Полученные экспериментальные значения K_d (^{137}Cs) достоверно выше, что подтверждено результатами однофакторного дисперсионного анализа, приведенными в таблице 1 ($F_{\text{эмп.}} \gg F_{\text{крит.}}$ при уровне значимости $p \ll 0,05$).

Таблица 1 — Результаты однофакторного анализа

Источник вариации	Сумма квадратов отклонений	Число степеней свободы	Дисперсия	$F_{\text{эмп.}}$	Уровень значимости p	$F_{\text{ст}}$
Групповые	13,74	2	6,87	23,68	$4,2 \cdot 10^{-7}$	3,28
Случайные	9,58	33	0,29	—	—	—
Итого	23,32	35	—	—	—	—

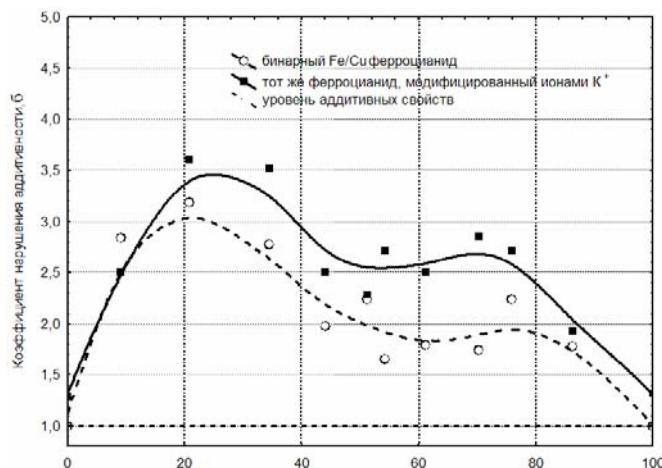


Рисунок 2 — Зависимость коэффициента нарушения аддитивности от массовой доли ферроцианида меди в бинарном ферроцианиде

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 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}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 см^{-1} , то есть 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).

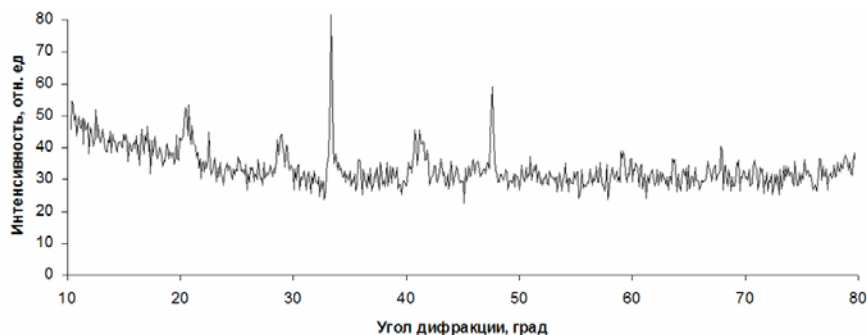


Рисунок 3 — Общий вид дифрактограммы образца $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

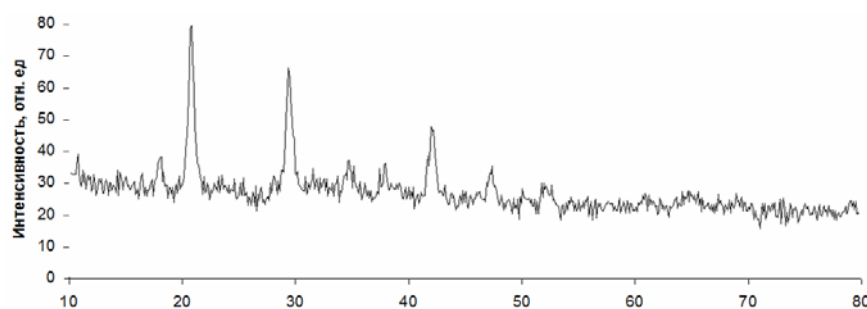


Рисунок 4 — Общий вид дифрактограммы образца $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

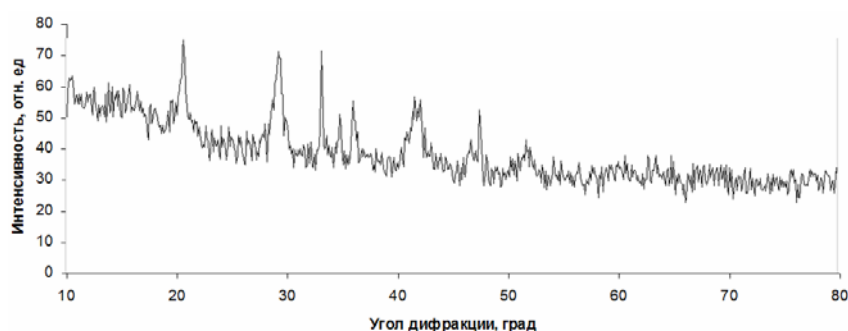


Рисунок 5 — Общий вид дифрактограммы образца $2\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

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).

Заключение

Анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие предпо-

ложения 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 2 эффекта. Первый — довольно высокая дисперсность частиц (0,5–3 мкм); второй — различное фазовое состояние бинар-

ных 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 монопрепаратах).

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}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 спинодальному распаду — это состояние между бинадалью и спинодалью. 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, поскольку ни в одном из синтезов модифицированных форм не наблюдались положительные качественные реакции по указанным ионам в маточных растворах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

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 металлосодержащих углеродных волокон / В. А. Авраменко, В. В. Железнов, Т. А. Сокольников // 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. *Михайлов, О. В.* Имобилизация (dd) гетероядерных гексацианоферратов (II) в желатиновой матрице / О. В. Михайлов // Известия Академии Наук (Сер. Хим.). — 2008. — Т. 57, № 1. — С. 8–17 (обзор).
11. *Корытко, О. В.* Структура и ионообменные свойства комбинированных ферроцианидов переходных металлов / О. В. Корытко, Ю. А. Пролесковский, В. А. Шумилин // Свиридовские чтения: Сборник статей. — Мн.: Изд-во БГУ, 2005. — Вып. 2. — С. 34–39.

Поступила 06.06.2014