

Как уже давно и хорошо известно, тонкопленочные системы на основе халькогенидов и в первую очередь сульфидов металлов (MS) и по сей день рассматриваются как простые по составу и получению и в то же время эффективными сорбентами для извлечения различных металлов из сточных вод и отработанных технологических растворов. Известные системы подобного рода, однако, были получены в результате химического осаждения MS в виде микрокристаллических пленок на различные подложки, в частности на стекло [1], целлюлозу [2] или трицетатцеллюлозу [3] и являются микроструктурированными. Более перспективными в этом отношении могли бы быть желатин-иммобилизованные металлосульфидные матрицы, в которых MS имеют квазимолекулярную степень дисперсности. В конце прошлого столетия в работе [4] одним из авторов этих строк со своими соавторами был разработан весьма простой и достаточно универсальный способ получения желатин-иммобилизованных металлосульфидов р- и d- элементов исходя из соответствующих желатин-иммобилизованных гексацианоферратов(II), синтез которых в свою очередь описан в более ранней его работе [5]. В рамках способа [4] желатин- иммобилизованный гексацианоферрат(II) того или иного иона металла М вначале следует ввести в контакт с 10%-ным водным раствором тетраоксофосфата(V) натрия, калия или аммония, в результате чего он трансформируется в соответствующий тетраоксофосфат(V) по приведенной ниже брутто-схеме (жирным шрифтом в скобках {...} указаны иммобилизованные химические соединения) $\{3M_2[Fe(CN)_6]\} + 4PO_4^{3-} \rightarrow \{2M_3(PO_4)_2\} + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$ -- полученные при этом металлтетраоксофосфат(V)ные матрицы – в контакт с 10% -ными водными растворами сульфидов натрия, калия или аммония, в результате чего имеет место брутто-реакция $\{M_3(PO_4)_2\} + 3S^{2-} \rightarrow \{3MS\} + 2PO_4^{3-}$ и образование целевых металлосульфидных желатин-иммобилизованных матриц. Следует отметить, что при контакте металлгексацианоферрат(II)ных желатин-иммобилизованных матричных систем с вышеуказанными водными растворами, содержащими сульфид-анион, хотя и приводит к иммобилизации сульфидов металлов, но сопровождается осаждением наряду с MS также сульфида железа(II) в соответствии с брутто-схемой $\{M_2[Fe(CN)_6]\} + 3S^{2-} \rightarrow \{2MS + FeS\} + 6CN^{-}$ ибо концентрация ионов Fe(II), образующаяся в результате диссоциации аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ по схеме $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe^{2+} + 6CN^{-}$ при имеющейся в контактирующем с матрицей растворе концентрации сульфид-аниона достаточна для достижения константы растворимости (KS) сульфида железа(II), равного $5.0 \cdot 10^{-18}$ [6]. Описанная технология получения желатин-иммобилизованного PbS, однако, имеет тот недостаток, что приходится использовать растворы, выделяющие при контакте с воздушной атмосферой весьма ядовитый газ – сероводород. В связи с этим для получения желатин-иммобилизованного сульфида свинца нами был найден более удобный способ, в

рамках которого желатин-иммобилизованный гексацианоферрат(II) свинца(II) вводится в контакт с водно-щелочным раствором серусодержащего реагента – дитиооксамида (этандитиоамида) $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$. Детали этого процесса и природа образующихся в его результате конечных продуктов пока не выяснены, но очевидно, что вначале имеет место образование хелатного комплекса $\text{Pb}(\text{II})$ с указанным органическим соединением и аниона $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, затем – какое-то внутрисферное превращение дитиооксамидного лиганда в этом комплексе свинца(II), приводящее к образованию желатин-иммобилизованного PbS , причем все это происходит в рамках одностадийного (с технологической точки зрения) процесса. Который, естественно, более удобен по сравнению с двухстадийным, и, что еще более важно, не сопровождается выделением сероводорода. В процессе иммобилизации происходит изменение окраски желатинового слоя с желтовато-белой, присущей $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на темно-коричневую различных оттенков, характерную для тонких слоев сульфида свинца(II). Рис. 1 - Наночастицы сульфида свинца(II) в PbS -желатин-иммобилизованной матрице

Полученные образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов далее были подвергнуты электронно-микроскопическому исследованию методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (SEM). Исследования проводились на рабочей станции AURIGA CrossBeam компании CARL ZEISS, совмещенной с ионной колонной COBRA в режиме детектирования вторичных электронов (Inlens detector). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем отрезке 2–5 мм, что позволяет получить оптимальную сохранность образца от воздействия электронов и наилучший контраст при данном режиме детектирования. Травление ионным пучком проводилось при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе 50 пА, что давало возможность с минимальными повреждениями снимать верхние слои образца. Картирование проводилось детектором энергетической дисперсии INCA X-MAXS. Элементный анализ проводился на рентгенофлуоресцентном спектрометре M1 компании Bruker. Исследуемые образцы желатин-иммобилизованных матричных имплантатов предварительно помещались в камеру высоковакуумной установки для нанесения проводящего слоя 15 нм, затем помещались в камеру электронного микроскопа. Исследование проводилось с выбранного ровного участка на поверхности исследуемого образца. С целью установления химического состава иммобилизованного вещества их выделяли из вышеуказанных матричных систем с использованием технологии, описанной в [7]. Для этого их выдерживали в 5% водном растворе трипсина или протеолитического фермента *Bazillus mesentericus* при 25–30°C, после чего обрабатывали горячей водой, отделяли образовавшиеся осадки иммобилизованных веществ от маточных растворов и высушивали их при комнатной температуре. Элементный анализ выделенных веществ проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на

анализаторе VRA20L. Данные этого анализа соответствуют стехиометрическому составу PbS (найдено, %: Pb 86.3; S 13.7; вычислено для формулы PbS, %: Pb 86.60; S 13.40). SEM-фотоснимки изучаемых нами PbS- желатин-иммобилизованных матриц представлены на Рис. 1. Как можно видеть, на них отчетливо видны частицы, размер которых варьируется в основном в диапазоне 20-30 нм, что позволяет в соответствии с принятыми нормативами [8,9] однозначно отнести их к объектам наноразмерного масштаба. Примечательно, что они весьма однородны по своим размерам и среди них не обнаруживается сколько-нибудь выраженных агрегатов. Проведенный нами микрозондовый элементный анализ в зоне образования этих наночастиц показал, что они содержат свинец и, следовательно, представляют собой именно частицы иммобилизованного в желатине сульфида свинца(II).