

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА**

БУНІНА ЗІНАЇДА ЮРІЇВНА

УДК [54-414:546.650]:678.7-13

**СОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНОЇДІВ ПОЛІМЕРНИМИ СОРБЕНТАМИ З
ІММОБІЛІЗОВАНИМИ *O*-ДЕНТАТНИМИ ЛІГАНДАМИ**

02.00.04 – Фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Державній науковій установі «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України».

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший дослідник,
Бєліков Костянтин Миколайович,
Державна наукова установа
«Науково-технологічний комплекс
«Інститут монокристалів» НАН України»,
заступник генерального директора з наукової роботи.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор,
Водолазька Наталія Олександрівна,
Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна МОН України,
професор кафедри фізичної хімії;

кандидат хімічних наук,
Кобилінська Наталя Григорівна,
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України,
старший науковий співробітник відділу
аналітичної та радіохімії.

Захист відбудеться 16 вересня 2021 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий " 04 " серпня 2021 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук

Олександр КИРИЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Використання лантаноїдів та їхніх сполук у промисловості почало значно зростати ще у минулому столітті. В даний час ці метали стали надзвичайно важливими для багатьох сучасних галузей: у приладобудуванні, ядерній техніці, хімічній промисловості, металургії. Оскільки багато застосувань лантаноїдів є дуже специфічними, а можливі замітники або мають гірші характеристики, або взагалі відсутні, ці елементи досягли надзвичайно високого рівня технологічної значимості. У зв'язку з чим необхідними є вдосконалення існуючих та розробка нових екологічно безпечних методів розділення та концентрування лантаноїдів, їх ефективного виділення з відпрацьованих виробів та техногенних відходів з метою повторного використання або аналітичного контролю.

Для цього застосовуються різні підходи в залежності від природи зразків, такі як співосадження, адсорбція, іонний обмін, рідинна екстракція. Такі переваги сорбентів, як майже необмежені можливості функціоналізації та різноманіття матеріалів, швидкість процедур без застосування великих кількостей додаткових токсичних реагентів та генерації вторинних відходів, селективність, високі ступені вилучення та фактори концентрування, є причиною стрімкого розширення галузі їхнього застосування. Зазвичай надання сорбентам бажаних властивостей досягається модифікацією традиційних синтетичних матриць – полімерів та силікагелів – сполуками, що здатні зв'язуватися з цільовим іоном. Оскільки великі, сильно заряджені іони лантаноїдів є жорсткими кислотами Льюїса, вони схильні до утворення комплексних сполук з жорсткими основами. Тому з-поміж органічних лігандів з гетероатомами кисню, азоту чи сірки саме до *O*-дентатних лігандів лантаноїди мають найбільшу спорідненість.

Серед сучасних способів організації сайтів зв'язування сорбентів окреме місце посідає імпринтинг. Імпринтовані полімери нагадують рецептори, оскільки здатні розпізнавати аналіт, який додавали як шаблон у процесі їх синтезу. Це дозволяє не тільки ввести певні функціональні групи у матеріал, а й розташувати їх відповідно до будови комплексу.

Твердим екстрагентам притаманні переваги рідинної екстракції; в той же час, використання твердих носіїв з нанесеними лігандами, які зарекомендували себе у рідинній екстракції, дозволяє уникнути роботи з великими об'ємами органічних розчинників та додаткових реагентів, прискорити, спростити і навіть автоматизувати процес вилучення.

Ще одним перспективним способом дизайну сорбційних матеріалів є введення в них супрамолекул, наприклад каліксаренів. Популярність цієї групи сполук зростає дедалі більше через легку керованість їхніх властивостей різними замісниками, і збільшується кількість робіт, присвячених розширенню практичного застосування сорбентів з каліксаренами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота є частиною тематичних досліджень ДНУ «НТК «Інститут монокристалів» НАН України» в рамках наукових проєктів: *«Розвиток хіміко-аналітичних методів характеризації та контролю складу наноструктурованих і монокристалічних*

функціональних матеріалів та фармсубстанцій» (2015-2017 рр., номер держреєстрації 0115U003045); «Підвищення чутливості та інформативності спектральних та вольтамперометричних методів контролю функціональних матеріалів та фармпрепаратів» (2018 р., номер держреєстрації 0118U000754); «Новітні полімерні сорбційні матеріали для радіоекологічного моніторингу Розділ 1. Встановлення оптимальних умов використання сорбентів на основі полімерних матеріалів та резорцинол-формальдегідної смоли для вилучення радіонуклідів» (2019 р., номер держреєстрації 0119U101248).

Мета дослідження – встановлення закономірностей вилучення іонів лантаноїдів з водних розчинів сорбційними матеріалами на основі кополімерів стирену та дивінілбензену, імпрегнованих N,N,N',N' -тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти (ТОДГА), кремнеземами з ковалентно закріпленими похідними каліксаренів та іон-імпринтованими полімерами.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- дослідити вплив мономерів, лігандів, а також ступенів зшивання на сорбційні властивості гадоліній-імпринтованих полімерів;
- встановити закономірності сорбційного вилучення лантаноїдів на імпринтованих полімерах різного складу;
- вивчити сорбційні властивості поруватих дивінілбензенстиренових кополімерів, імпрегнованих ТОДГА, по відношенню до європію;
- встановити особливості сорбції Eu (III) на силікагелях з прищепленими каліксаренами, модифікованими по верхньому вінцю макроциклу фосфіноксидними та фосфонатними групами, по відношенню до європію;
- дослідити можливість застосування запропонованих сорбційних матеріалів для концентрування слідових кількостей лантаноїдів у колонковому режимі.

Об'єкт дослідження: іон-імпринтовані полімери, сорбенти з ковалентно та нековалентно закріпленими лігандами для вилучення і концентрування лантаноїдів.

Предмет дослідження: адсорбція лантаноїдів, зокрема європію та гадолінію, на полімерних сорбентах з різними способами організації сайтів зв'язування.

Методи дослідження: атомно-емісійна спектromетрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП), рН-потенціометрія, інфрачервона спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше отримано гадоліній-імпринтовані полімери з Алізариновим червоним С та карміновою кислотою як лігандами у підході «трепінг». Також вперше здійснено синтез гадоліній-імпринтованих полімерів за підходом «хімічної іммобілізації» з метакриловою кислотою без попередньої ізоляції комплексу.

Досліджено та порівняно сорбційні властивості отриманих матеріалів по відношенню до іонів гадолінію та інших лантаноїдів. Показано, що найкращим імпринтинг-ефектом характеризуються кополімери етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти, отримані за підходом «трепінг» з Алізариновим червоним С, зі ступенем зшивання 80,0 %_{мольн.}. Виявлено, що кополімери з дивінілбенzenом мають більшу сорбційну ємність, ніж кополімери з етиленглікольдиметакрилатом, через більшу спорідненість похідних бензену до антрахінонових барвників.

Вперше всебічно досліджено сорбційні властивості кополімерів стирену і дивінілбензену з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА. Експериментально підтверджено, що всі молекули ліганду на поверхні доступні для іонів адсорбтиву та задіяні у процесі зв'язування.

Доведено, що найвищий рівень комплементарності молекул ТОДГА, іммобілізованих на поверхні носія, досягається для лантаноїдів з іонним радіусом $0,0894 \pm 0,0014$ нм.

Встановлено хімізм вилучення адсорбтивів дослідженими матеріалами та визначено фізико-хімічні характеристики сорбційних процесів, що є надійним підґрунтям для вибору оптимальних умов застосування цих матеріалів як сорбентів для пробопідготовки в хімічному аналізі.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано спосіб отримання гадоліній-імпринтованих полімерів з різними *O*-дентатними лігандами за підходами «трепінг» та «хімічна іммобілізація».

Розроблено методику визначення слідових кількостей європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI_2 із застосуванням імпринтованого сорбенту з найкращими сорбційними характеристиками для попереднього концентрування іонів європію на колонці. Розроблена методика дозволяє знизити межу виявлення європію у цих об'єктах методом АЕС-ІЗП до $1 \cdot 10^{-7}$ %_{мас.}

Показано, що ефективність екстракції ^{241}Am на розроблених колонках, що містять кополімер стирену і дивінілбензену, імпрегнований ТОДГА, становить 95,0 %. Запропоновані колонки виявляють високу селективність до цільового радіонукліду.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі та систематизації літературних даних за темою дисертації, здійсненні синтезу іон-імпринтованих полімерів, проведенні експериментальних досліджень та обробці отриманих результатів. Вибір теми дослідження, постановка задач, аналіз результатів та формулювання висновків здійснено спільно з науковим керівником к.х.н., с.д. Беліковим К. М.

Синтез сорбентів з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА та прищепленими каліксаренами виконано в Інституті органічної хімії НАН України під керівництвом академіка НАН України, д.х.н., проф. Кальченка В. І. У проведенні досліджень сорбентів з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА брала участь к.х.н. Варченко В. В. В обговоренні низки одержаних результатів брали участь к.х.н. Брильова К. Ю. та к.х.н. Варченко В. В. Вимірювання методом скануючої електронної мікроскопії виконано Матейченком П. В. Вимірювання методом ІЧ-спектроскопії виконано к.х.н. Софроновим Д. С. та к.х.н. Щербаковим І. Б.-Х. Вимірювання методом БЕТ виконано Романовською Н. І. в Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України. Апробацію сорбційних колонок на об'єктах, що містять радіонукліди, виконано Котик Б. Є. в ДСП «Екоцентр», м. Чорнобиль. Частина експериментальних досліджень проведено студентами Буряк Є. І. та Бардовським Р. Є. під час виконання дипломних робіт.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідалися та обговорювалися на XII Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2016); XV Ukrainian-Polish Symposium on

Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIOМAT Conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials (Львів, 2016); ІХ Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2017» (Харків, 2017) (нагороджено дипломом першого ступеня); Ukrainian Conference with International Participation «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop «Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials» (Київ, 2017); Київській Конференції з Аналітичної Хімії: Сучасні Тенденції 2017 (Київ, 2017); Х Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018» (Харків, 2018) (нагороджено дипломом першого ступеня); ХІІ Всеукраїнській конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Харків, 2018).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 3 статті у наукових фахових виданнях України, 2 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз, 1 статтю, яка додатково відображає результати дисертації, та 7 тез доповідей у збірках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація викладена на 185 сторінках і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (189 найменувань), трьох додатків; містить 23 таблиці та 65 рисунків. Обсяг основного тексту дисертації становить 123 сторінки.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовану мету та задачі дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** описано синтетичні підходи до створення імпринтованих полімерів, а також систематизовано ліганди, що застосовувались для імпринтингу лантаноїдів. Також було систематизовано відомості щодо носіїв, які використовувались як основи для нековалентного закріплення ТОДГА з метою створення твердих екстрагентів. Розглянуто дані літератури стосовно сорбційних матеріалів на основі каліксаренів для вилучення лантаноїдів та актиноїдів.

У **другому розділі** описано синтез та дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих кополімерів етиленглікольдиметакрилату (ЕГДМА) та метакрилової кислоти (МАК). Методом радикальної полімеризації в масі було синтезовано ряд полімерів з різними ступенями зшивання. Ступінь зшивання полімерів розраховували теоретично як мольну долю зшиваючого агента в суміші мономерів. Було реалізовано два підходи імпринтингу – «трепінг» та «хімічна іммобілізація». За підходом «хімічна іммобілізація» ліганд (МАК) входить у структуру полімеру після синтезу. Підхід «трепінг» передбачає використання потрібного комплексу шаблону з вінільованим і невінільованим лігандами. При цьому невінільований ліганд хімічно не зв'язаний з матрицею полімеру – він захоплюється нею під час синтезу та утримується за рахунок нековалентних взаємодій. Як невінільований ліганд було обрано Алізариновий червоний С (АЧС),

оскільки він утворює міцні комплексні сполуки з лантаноїдами, а як ко-ліганд – МАК. ЕГДМА було застосовано як зшиваючий агент. Як пороген додавали диметисульфоксид (ДМСО).

Експериментально встановлено, що іон-шаблон краще вимивається розчинами хлоридної кислоти, ніж розчинами ЕДТА. Високу конверсію мономерів у процесі синтезу і успішність полімеризації було підтверджено за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Відповідно до значень питомої площі поверхні синтезованих сорбентів (табл. 1) спостерігається тенденція зниження цієї величини зі зменшенням ступеня зшивання. Очевидно, саме кількістю зшиваючого агента визначається поруватість полімеру – чим жорсткіший полімер, тим більш розвинена структура пор утворюється в процесі синтезу, і ця форма тримається навіть у сухому стані. Це можна вважати непрямим доказом того, що за вибраних умов синтезу утворюються матеріали, що мають макропористу полімерну структуру. Для полімерів, отриманих за підходом «трепінг», більшою площею поверхні характеризуються холості полімери. Така закономірність може бути наслідком саме передорганізації системи у випадку імпринтованих полімерів.

При вивченні залежності ступеня вилучення гадолінію досліджуваними матеріалами виявилось, що ступінь вилучення гадолінію у всіх випадках дуже низький за рН 2, та монотонно зростає до рН 5, після чого виходить на плато (рис. 1). Ця залежність відображає зміну хелатуючої здатності поверхні полімеру зі зміною кислотності середовища: за низьких рН іони H^+ конкурують з іонами Gd^{3+} за взаємодію із сайтами зв'язування, і всі поверхневі функціональні групи є протонованими. З підвищенням рН ці групи починають дисоціювати, що створює сприятливі умови для зв'язування цільового іона.

Також було досліджено ізотерми адсорбції гадолінію синтезованими полімерами. Отримані дані було проаналізовано моделями Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної апроксимації. В табл. 2 наведені отримані параметри ізотерм, а також коефіцієнти кореляції. Аналізуючи ці коефіцієнти, можна зробити висновок, що найкраще експериментальні точки описуються рівнянням ізотерми Фрейндліха. Це вказує на енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів, що є типовим для імпринтованих сорбентів.

Таблиця 1

Питома площа поверхні синтезованих частинок полімерів на основі ЕГДМА

| Шифр полімеру | Підхід до синтезу | Ступінь зшивання X, % мольн. | S_{num} , м ² /г |
|---------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 12.3 (імпр.) | «Трепінг» | 93,0 | 410 |
| 12.4 (хол.) | | | 500 |
| 12.1 (імпр.) | «Трепінг» | 86,0 | 330 |
| 12.2 (хол.) | | | 450 |
| 13.1 (імпр.) | «Трепінг» | 80,0 | 203 |
| 13.2 (хол.) | | | 273 |
| 13.3 (імпр.) | «Хімічна іммобілізація» | | 350 |
| 13.4 (хол.) | | | 262 |
| 14.1 (імпр.) | «Трепінг» | 70,0 | 145 |
| 14.2 (хол.) | | | 160 |
| 14.3 (імпр.) | «Хімічна іммобілізація» | | 189 |
| 14.4 (хол.) | | | 160 |

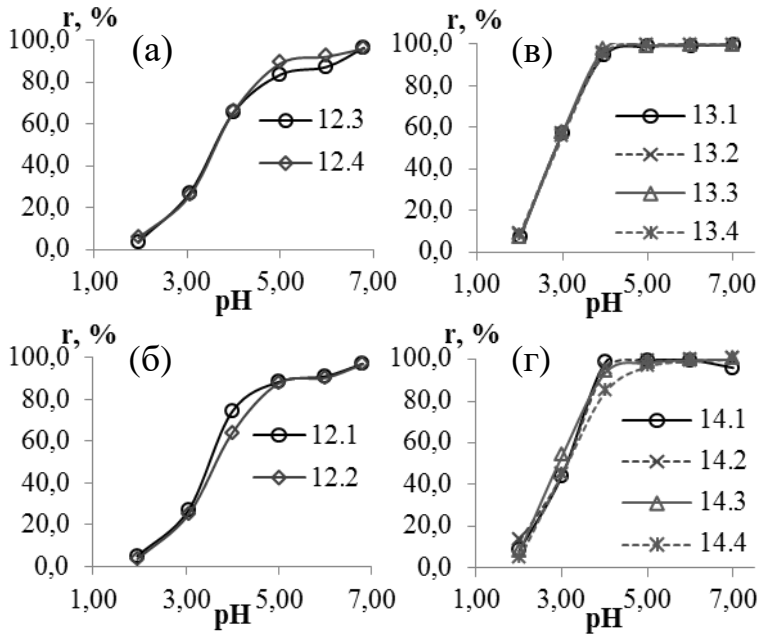


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами зі ступенями зшивання 93,0 %_{мольн.} (а), 86,0 %_{мольн.} (б), 80,0 %_{мольн.} (в), 70,0 %_{мольн.} (г).

Для дослідження селективності отриманих сорбентів проводили сорбцію із сумішей лантаноїдів. Отримані залежності коефіцієнта розподілу (D) від атомного номера лантаноїда наведено на рис. 2. Закономірність ходу коефіцієнтів розподілу в залежності від атомного номера лантаноїда, що спостерігається на експериментальних залежностях, є проявом тетрадного ефекту. Цей термін походить від поділу усього ряду лантаноїдів на 4 сегменти (тетради): La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu, коли на границях тетрад наявні стрибки ходу залежностей фізико-хімічних властивостей від атомного номера лантаноїда.

Таблиця 2

Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

| Шифр полімеру | X, % _{мольн.} | Ізотерма Ленгмюра | | | Ізотерма Фрейндліха | | |
|---------------|------------------------|---------------------|-----------------|-------|---------------------|-----|-------|
| | | q_{max} , ммоль/г | K_L , л/ммоль | R^2 | K_F , ммоль/г | n | R^2 |
| 12.3 (імпр.) | 93,0 | 0,12 | 13,7 | 0,776 | 0,12 | 4,3 | 0,918 |
| 12.4 (хол.) | | 0,092 | 83,5 | 0,869 | 0,10 | 6,2 | 0,887 |
| 12.1 (імпр.) | 86,0 | 0,11 | 32,5 | 0,757 | 0,11 | 5,0 | 0,938 |
| 12.2 (хол.) | | 0,12 | 17,1 | 0,716 | 0,12 | 4,9 | 0,945 |
| 13.1 (імпр.) | 80,0 | 0,20 | 105 | 0,660 | 0,25 | 5,0 | 0,953 |
| 13.2 (хол.) | | 0,18 | 200 | 0,555 | 0,23 | 5,6 | 0,857 |
| 13.3 (імпр.) | | 0,29 | 9,4 | 0,595 | 0,29 | 3,5 | 0,856 |
| 13.4 (хол.) | | 0,19 | 130 | 0,813 | 0,24 | 5,1 | 0,980 |
| 14.1 (імпр.) | 70,0 | 0,21 | 250 | 0,699 | 0,28 | 4,8 | 0,897 |
| 14.2 (хол.) | | 0,33 | 12,0 | 0,745 | 0,34 | 3,7 | 0,965 |
| 14.3 (імпр.) | | 0,32 | 22,5 | 0,692 | 0,38 | 3,5 | 0,878 |
| 14.4 (хол.) | | 0,48 | 4,2 | 0,758 | 0,40 | 2,7 | 0,881 |

Наявність тетрадного ефекту свідчить про хімічну природу адсорбції лантаноїдів на синтезованих полімерах при рН 6. У процесі реакції адсорбції відбувається десольватація катіонів лантаноїдів і утворення внутрішньосферних комплексів з функціональними групами на поверхні сорбентів.

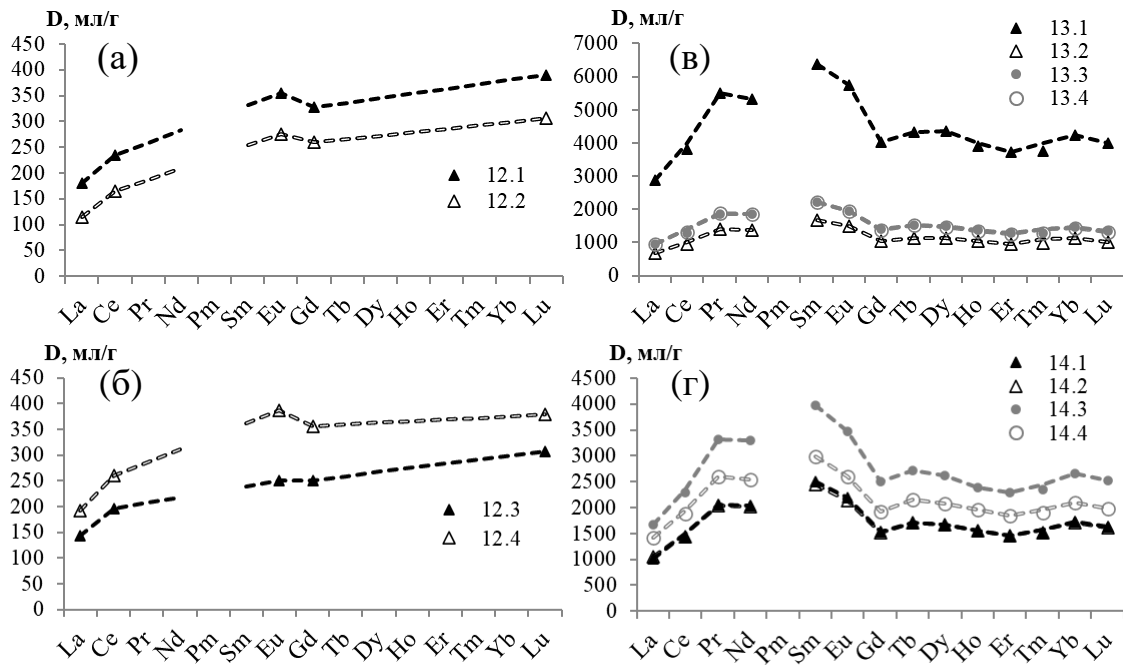


Рис. 2. Коефіцієнти розподілу лантаноїдів для полімерів зі ступенями зшивання 93,0 %_{мольн.} (а), 86,0 %_{мольн.} (б), 80,0 %_{мольн.} (в), 70,0 %_{мольн.} (г).

Однією з кількісних характеристик імпринтинг-ефекту є імпринтинг-фактор – відношення коефіцієнтів розподілу для імпринтованого і холостого полімерів. Середні імпринтинг-фактори синтезованих пар полімерів для лантаноїдів наведені на рис. 3. Відсутність імпринтинг-ефекту у випадку полімерів з найвищим ступенем зшивання можна пояснити тим, що передполімеризаційний комплекс руйнується під час бурхливої реакції полімеризації з утворенням занадто жорсткого полімерного каркасу. Як видно, 80,0 %_{мольн.} є оптимальним ступенем зшивання для ефективного створення імпринтованого полімеру за підходом «трепінг» з лігандом АЧС – для пари полімерів 13.1 та 13.2 спостерігається найвищий імпринтинг-фактор. Можна припустити, що імпринтинг-ефект для «хімічної іммобілізації» відсутній через неефективне утворення сайтів розпізнавання внаслідок схильності комплексних сполук лантаноїдів з карбоновими кислотами до координаційної полімерії.

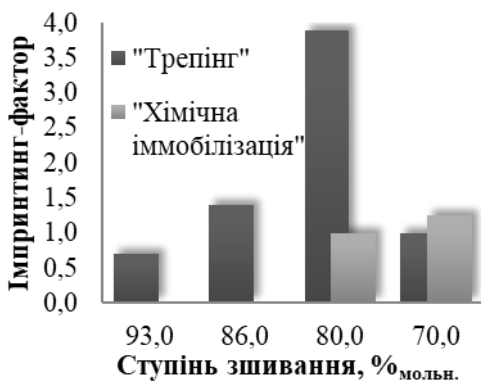


Рис. 3. Середні імпринтинг-фактори по відношенню до лантаноїдів для полімерів з різним ступенем зшивання.

У **третьому розділі** описано синтез та дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих кополімерів на основі дивінілбензену (ДВБ). Як видно з рис. 3, попередньо отримані матеріали не завжди проявляють імпринтинг-ефект. Оскільки як МАК, так і ЕГДМА можуть брати участь у взаємодії з іонами металів за межами імпринтованих сайтів, постало питання отримання матеріалів, матриця яких не містить активних функціональних груп, що робили б внесок у неселективне зв'язування. Було синтезовано низку полімерів за підходом «трепінг» на основі ДВБ та стирену. В одній серії

полімерів додавали невінільований ліганд АЧС, а в іншій ще одне похідне антрахінону, що утворює міцні комплексні сполуки з лантаноїдами – кармінову кислоту (Карм), та в обох серіях як ко-ліганд використовували МАК.

Дуже низькі значення питомої площі поверхні синтезованих матеріалів, що наведені в табл. 3, свідчать про утворення гелеподібних полімерів. Це зрозуміло, оскільки ДМСО є термодинамічно «поганим» розчинником для матриці ДВБ. На відміну від полімерів серій 12, 13 та 14 з матрицею МАА-ЕГДМА, що представляли собою суцільні моноліти, які руйнувалися у ступці на уламки неправильної форми, гелеподібні полімери 18 та 19 склалися з дуже щільних агломератів сферичних частинок діаметром 2-6 мкм, які при перетиранні розпадалися на агрегати меншого розміру, що також підтверджує отримання полімерів гелеподібного типу.

Залежності ступеня вилучення гадолінію досліджуваними матеріалами в цілому повторюють хід залежностей для раніше синтезованих полімерів (рис. 1).

Кінетика адсорбції для всіх імпринтованих полімерів виявилася занадто швидкою, тому було недоцільним намагатися описати отримані дані різними кінетичними моделями та робити якісь висновки стосовно кінетичних механізмів, задіяних при адсорбції гадолінію синтезованими матеріалами.

Ізотерми адсорбції гадолінію синтезованими полімерами було проаналізовано моделями Ленгмюра та Фрейндліха, як описано в попередньому розділі. Параметри апроксимації та коефіцієнти кореляції наведено в табл. 4. Коефіцієнти кореляції для обох моделей ізотерм відрізняються не надто сильно, хоча ізотерма Фрейндліха краще описує початкові ділянки кривих. Однак, як уже зазначалося, це типова ситуація для імпринтованих полімерів, у яких сайти зв'язування дуже різняться за чисельністю, силою та селективністю. Не дивлячись на інертність матриці, а також дуже низьку питому площу поверхні, синтезовані полімери характеризуються більшою K_F , тобто ємністю, ніж раніше досліджені ЕГДМА-ко-МАК. Ймовірною причиною такої невідповідності є більше входження лігандів у матрицю вінілбензенів порівняно з акрилатами із додатковою стабілізацією цих молекул за рахунок стекінг-взаємодії з полімерними ланцюгами.

Отримані залежності коефіцієнта розподілу від атомного номера лантаноїда наведено на рис. 4. І на цих матеріалах для лантаноїдів спостерігається тетрадний ефект, що вказує на хімічну природу їх адсорбції.

Тільки для полімерів зі ступенями зшивання 60,0 %_{мольн.} наявний імпринтинг-ефект. Для них середній імпринтинг-фактор дорівнює 1,2–1,3. Хоча значення імпринтинг-фактора досить невисокі, вони характеризують полімери зі ступенем

Таблиця 3

Питома площа поверхні синтезованих частинок полімерів на основі ДВБ

| Шифр полімеру | Ліганд | Ступінь зшивання X, % _{мольн.} | S_{nut} , м ² /г |
|---------------|--------|---|-------------------------------|
| 18.1 (імпр.) | Карм | 60,0 | 20,3 |
| 18.2 (хол.) | | | 5,61 |
| 18.3 (імпр.) | | 40,0 | 6,36 |
| 18.4 (хол.) | | | 4,33 |
| 19.1 (імпр.) | МАК | 60,0 | 20,6 |
| 19.2 (хол.) | | | 4,42 |
| 19.3 (імпр.) | | 40,0 | 17,0 |
| 19.4 (хол.) | | | 4,13 |

зшивання, який вважають замалим для імпринтованих полімерів. Але полімери з більшим ступенем зшивання було неможливо отримати, оскільки у реактиві ДВБ містилося лише близько 60,0 %_{мас.} біфункціонального мономера. Тобто, незважаючи на гелеподібний характер полімерів та нерозвинену поверхню, вінілбензенова сітка є жорсткішою, а значить, кращою матрицею для імпринтингу у досліджуваних системах.

Таблиця 4

Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

| Шифр полімеру | X, % _{мольн.} | Ізотерма Ленгмюра | | | Ізотерма Фрейндліха | | |
|---------------|------------------------|---------------------|-----------------|-------|---------------------|-----|-------|
| | | q_{max} , ммоль/Г | K_L , л/ммоль | R^2 | K_F , ммоль/Г | n | R^2 |
| 18.1 (імпр.) | 60,0 | 0,80 | 2,1 | 0,875 | 0,60 | 1,8 | 0,903 |
| 18.2 (хол.) | | 0,63 | 3,7 | 0,816 | 0,53 | 2,4 | 0,916 |
| 18.3 (імпр.) | 40,0 | 0,78 | 3,0 | 0,845 | 0,61 | 2,2 | 0,903 |
| 18.4 (хол.) | | 0,70 | 2,7 | 0,859 | 0,58 | 1,9 | 0,919 |
| 19.1 (імпр.) | 60,0 | 0,53 | 5,3 | 0,901 | 0,48 | 2,4 | 0,869 |
| 19.2 (хол.) | | 0,50 | 6,3 | 0,884 | 0,48 | 2,5 | 0,890 |
| 19.3 (імпр.) | 40,0 | 0,52 | 6,2 | 0,910 | 0,50 | 2,6 | 0,930 |
| 19.4 (хол.) | | 0,51 | 5,1 | 0,927 | 0,47 | 2,3 | 0,926 |

Із застосуванням матеріалу 19.1, що має найкращі характеристики у ряді синтезованих полімерів, було розроблено методику вилучення і концентрування слідових кількостей Європію із відновленої сировини SrI₂ з подальшим визначенням методом АЕС-ІЗП, що дозволяє знизити межі виявлення Європію до $1 \cdot 10^{-7}$ %_{мас.}

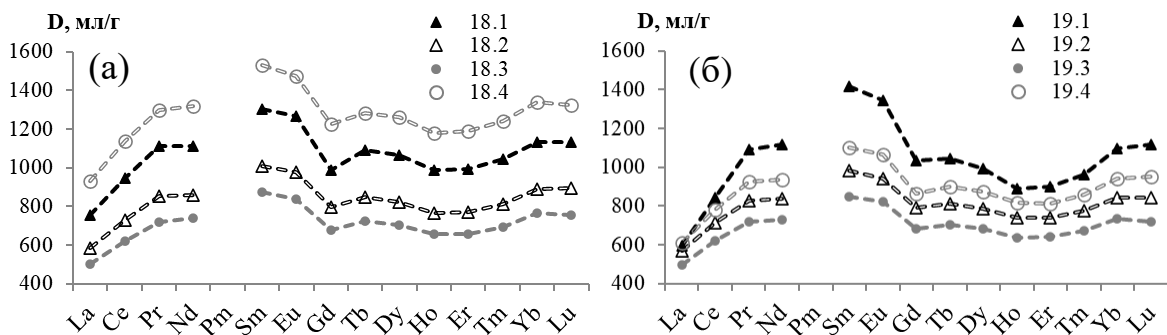


Рис. 4. Коефіцієнти розподілу лантаноїдів для полімерів з Карм (а), АЧС (б).

У четвертому розділі досліджено та порівняно властивості сорбентів з ковалентно та нековалентно закріпленими лігандами, а саме полімерів, імпрегнованих ТОДГА, та силікагелів з ковалентно прищепленими фосфорильованими каліксаренами, по відношенню до іонів лантаноїдів. Властивості сорбентів вивчали по відношенню до Європію, так як він з-поміж інших лантаноїдів, поряд з америцієм і кюрієм, входить до складу кислотних високоактивних рідких радіоактивних відходів.

ТОДГА – один з найбільш ефективних екстрагентів, який розглядають для вилучення трьохвалентних актиноїдів та лантаноїдів. Сорбенти з нековалентно

закріпленням ТОДГА, а також матриці, які використовували як основу для їх отримання, наведено в табл. 5.

Таблиця 5

Матеріали з нековалентно закріпленням ТОДГА

| Шифр сорбенту | Матриця | Опис матриці |
|---------------|--------------------|--|
| C1099 | ПОРОЛАС – Т(1) | Неіоногенний пористий сорбент українського виробництва (ДП «Смоли») для неполярних органічних речовин, що отримують суспензійною полімеризацією дивінілбензену та стирену у присутності пороутворювача Т(1) чи Т(2) з наступним кондиціонуванням для надання гідрофільності його поверхні. |
| C1101 | ПОРОЛАС – Т(2) | |
| C1103 | ТВЕКС (відмитий) | Твердий екстрагент українського виробництва (ДП «Смоли»), продукт суспензійної кополімеризації стирену та дивінілбензену з використанням пороутворювача та з введенням трибутилфосфату як активної фази екстрагента. |
| C1141 | ТВЕКС (відмитий) | Перед використанням матриці трибутилфосфат відмивали. Сорбенти відрізняються розміром гранул. |
| C1117 | TRISKEM (відмитий) | Твердий екстрагент TRU RESIN виробництва TRISKEM, Франція на основі поліметакрилатів, відмитий від активної фази. Сорбент C1117 є аналогом смоли DGA RESIN того ж виробника. |

Дослідження залежності сорбційних властивостей матеріалів, імпрегнованих ТОДГА, від рН розчину здійснювали у широкому діапазоні кислотності: крім розчинів з рН 1,0 – 7,0 досліджували також розчини нітратної кислоти з концентраціями 6,0 – 0,5 моль/л. Отримані криві наведено на рис. 5.

Відомо, що екстракційне вилучення Eu з ТОДГА у присутності нітратів відбувається з утворенням комплексу $\text{Eu}(\text{ТОДГА})_3(\text{NO}_3)_3$. Звідси випливає, що ступінь вилучення Європію повинен збільшуватися зі збільшенням концентрації нітратної кислоти, що і спостерігається на рис. 5. Беручи до уваги, що у нітратнокислих розчинах лантанної зв'язані в комплексні сполуки будови $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ та $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{HNO}_3$, загальною реакцією зв'язування Європію імпрегнованим сорбентом у кислому середовищі можна представити в такому вигляді:



Хоча основні властивості ТОДГА дуже слабкі, все ж він здатен зв'язуватися з нітратною кислотою, що підтверджується екстракційними експериментами. Тому, крім реакції зв'язування Європію ТОДГА, може відбуватися конкуруючий процес протонування поверхні сорбенту:



де, згідно з літературними даними, n варіюється від 1 до 4 в залежності від концентрації кислоти.

Тоді стає зрозумілим мінімальний ступінь вилучення за рН 2, адже за цієї кислотності у системі присутня найнижча концентрація HNO_3 , і надлишку нітратів у системі недостатньо для зв'язування Європію у комплекс, тож на поверхні сорбенту переважно проходить реакція (2). Але з подальшим підвищенням рН концентрація іонів H^+ , а відповідно і нітратної кислоти, у розчині зменшується, і процес (2) перестає заважати. Тому далі ступінь вилучення Європію знову підвищується і досягає 100 % при рН 7, а вилучення відбувається вже за іншою схемою:

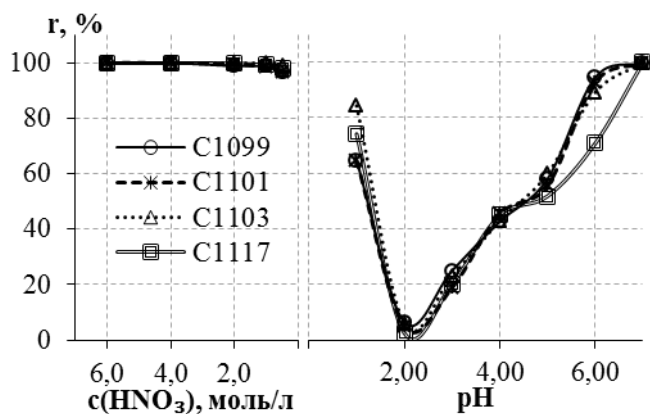
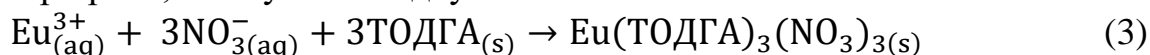


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення Eu від кислотності сорбентів з ТОДГА.

Апроксимація ізотерм адсорбції Європію синтезованими полімерами моделями Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 6) показала, що найкраще експериментальні дані описує модель Ленгмюра. Найбільше значення q_{max} має сорбент С1103 з матрицею ТВЕКС. До того ж слід зазначити, що q_{max} сорбенту С1103 наближена до теоретичного значення цієї величини, яке становить 0,23 ммоль/г.

Для сорбенту С1103 вивчали кінетику сорбції. Рівновага досягається протягом години. Найкраще кінетику сорбції іонів Eu на сорбенті С1103 описують моделі псевдо-першого порядку та Думвальда-Вагнера.

На цьому сорбенті також було досліджено конкурентну адсорбцію лантаноїдів. Аналізуючи хід залежності коефіцієнта розподілу від атомного номера лантаноїда (рис. 6), можна знову побачити тетрадний ефект, як спостерігалось для імпринтованих сорбентів. Однак ця залежність дещо викривлена. Зростання коефіцієнта розподілу зі зменшенням радіуса іона обумовлено хімічною структурою самого ТОДГА: гнучка молекула здатна набувати конформацію, за якої досягається високий ступінь комплементарності і максимально можлива спорідненість до катіона (рис. 7). Таким чином, зв'язки $\text{Ln}-\text{O}$ скорочуються та зміцнюються уздовж всього ряду лантаноїдів. Водночас при більшому зближенні молекул ТОДГА навколо комплексоутворювача зовнішньосферні протіони «відштовхуються» далі

Таблиця 6

Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

| Шифр полімеру | Матриця | Ізотерма Ленгмюра | | | Ізотерма Фрейндліха | | |
|---------------|--------------------|----------------------------|-----------------|-------|---------------------|-----|-------|
| | | q_{max} , ммоль/г | K_L , л/ммоль | R^2 | K_F , ммоль/г | n | R^2 |
| С1099 | ПОРОЛАС-Т(1) | 0,067 | 1110 | 0,950 | 0,071 | 12 | 0,782 |
| С1101 | ПОРОЛАС-Т(2) | 0,074 | 1120 | 0,946 | 0,078 | 12 | 0,705 |
| С1103 | ТВЕКС (відмитий) | 0,17 | 846 | 0,980 | 0,18 | 8,4 | 0,807 |
| С1117 | TRISKEM (відмитий) | 0,14 | 357 | 0,983 | 0,17 | 6,0 | 0,877 |

від нього, і разом із зменшенням довжини зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_{(\text{ТОДГА})}$ довжина зв'язків $\text{Ln}-\text{O}_{(\text{нітрат})}$ зростає. Це може дещо дестабілізувати комплекси з найважчими лантаноїдами, що і спостерігається в останній тетраді $\text{Er}-\text{Lu}$ на рис. 6.

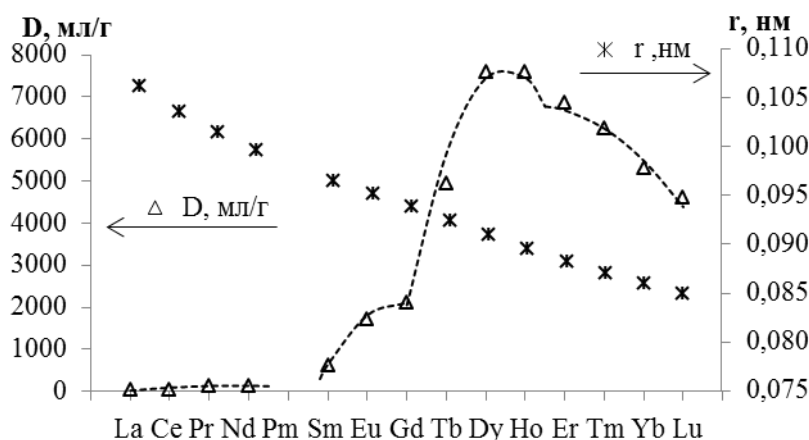


Рис. 6. Коефіцієнти розподілу лантаноїдів на сорбенті С1103, а також іонні радіуси Ln^{3+} .

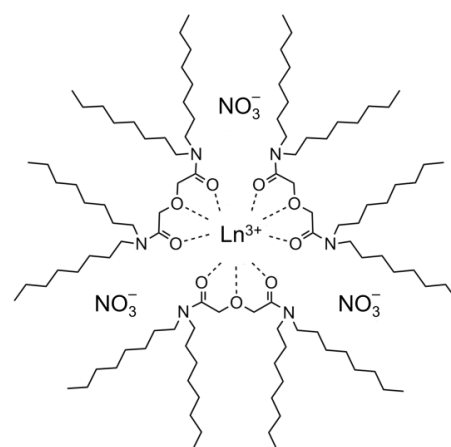


Рис. 7. Будова комплексу $\text{Ln}(\text{ТОДГА})_3(\text{NO}_3)_3$.

Для дослідження сорбції у динамічному режимі використовували сорбент С1141. Він має склад, аналогічний сорбенту С1103, проте більший розмір частинок, що дає можливість не застосовувати насоси або інше додаткове обладнання для прокачування розчину. Через колонку з 0,2 г сорбенту пропускали розчин Європію під атмосферним тиском зі швидкістю 0,4 мл/хв. та відбирали фракції кожні 10 хвилин. За отриманими даними будували криву проскакування у координатах $c/c_0 - t$ та аналізували її. Ємність проскакування становила 8,3 мг/г, тоді як максимальна сорбційна ємність колонки дорівнювала 25,6 мг/г або 0,17 ммоль/г, що в точності співпадає із статичною сорбційною ємністю, розрахованою за моделлю Ленгмюра для сорбенту С1103.

Також для опису експериментальних даних використовували модель динамічної адсорбції Адамса-Бохарта та модифіковану модель кількість-відгук (ММКВ). В таблиці 7 наведені отримані параметри обраних моделей, а також коефіцієнти кореляції. З таблиці 7 випливає, що найкраще експериментальні результати описує модифікована модель кількість-відгук. Криву проскакування, апроксимовану модифікованою моделлю кількість-відгук, зображено на рис. 8.

На основі матеріалу С1141 були виготовлені екстракційні колонки для концентрування Європію та Америцію з їх подальшим визначенням радіометричним методом. Зразки колонок були передані в ДСП «Екоцентр», м. Чорнобиль для їх апробації на об'єктах, що містять радіонукліди. За допомогою альфа-спектрометрії було показано, що ефективність екстракції ^{241}Am становить

Таблиця 7
Параметри апроксимації експериментальних даних моделями кривих проскакування

| Модель | Параметри | Значення параметрів |
|----------------|-----------------------|---------------------|
| Адамса-Бохарта | k_{AB} , (мл/мг·хв) | 0,32 |
| | N_0 , мг/мл | 10,5 |
| | R^2 | 0,949 |
| ММКВ | a | 3,8 |
| | q_0 , мг/г | 23,0 |
| | R^2 | 0,982 |

95,0 %. Запропоновані колонки виявили досить високу селективність до цільового радіонукліду.

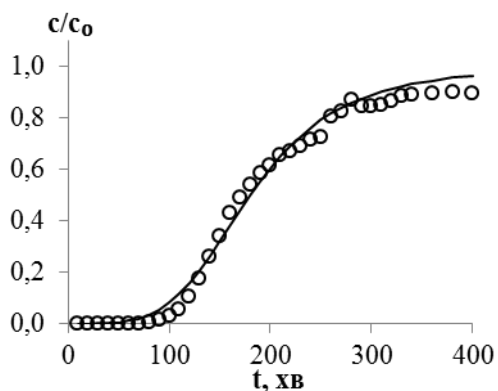


Рис. 8. Крива проскакування сорбенту С1141.

Ще одним класом органічних сполук, які на даний момент активно застосовуються у сорбційних матеріалах, є каліксарени. Наступна частина роботи присвячена порівнянню сорбційних властивостей полімерів з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА, та силікагелів з ковалентно прищепленими каліксаренами. Було досліджено сорбційні властивості двох матеріалів:

5 – силікагель з прищепленим 5,11,17,23-тетракис(дифенілфосфіноілметил)-25,27-*bis*-(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]ареном; **6** – силікагель з прищепленим 5,11,17,23-тетракис(ді-ізо-пропілфосфонілметил)-25,27-*bis*-(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]ареном (рис. 9).

Залежність ступеня вилучення європію від рН розчину матеріалами **5** та **6** представлена на графіках на рис. 10. З кислих розчинів європій практично не вилучається, очевидно, через конкуренцію з протонами. Максимальний ступінь вилучення спостерігається при рН 6. Зниження сорбційної здатності матеріалу **6** за високих рН свідчить про те, що у цих умовах відбуваються структурні зміни у молекулах прищеплених каліксаренів, оскільки каліксарени здатні доволі легко змінювати свою конформацію. В той же час фенольні замісники фосфіноксидних груп каліксаренів у сорбенті **5** є доволі об'ємними, тому створюють стеричні утруднення для конформаційних переходів, і зменшення ступеня вилучення для цього матеріалу за високих рН не спостерігається.

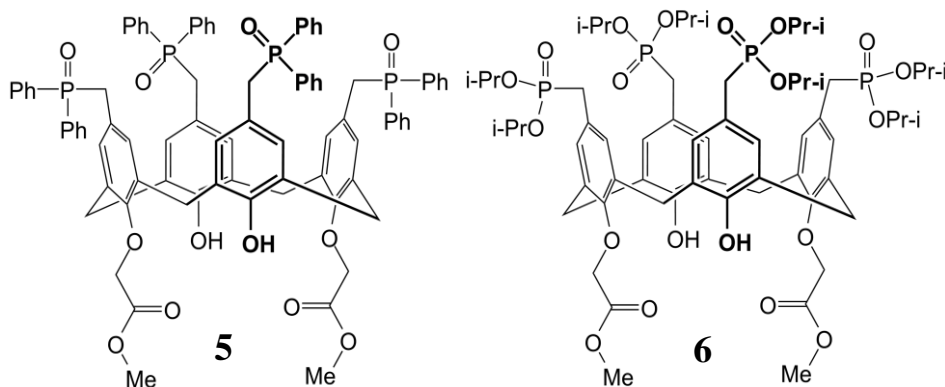


Рис. 9. Структурні формули прищеплюваних каліксаренів.

Як і в попередніх експериментах, дані ізотерм адсорбції досліджуваними матеріалами були проаналізовані моделями Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної апроксимації (табл. 8). З даних табл. 8 видно, що ізотерми краще описуються рівнянням Фрейндліха. Це вказує на нерівноцінність сорбційних центрів матеріалів, що зрозуміло, оскільки, крім зв'язування з групами Р=О фосфонатів/фосфіноксидів верхнього вінця, можлива реалізація взаємодій з атомами кисню С=О метоксикарбонілметоксильних та О–Н гідроксильних груп нижнього вінця каліксаренів, а також катіон-π взаємодій з ароматичними системами бензенових кілець.

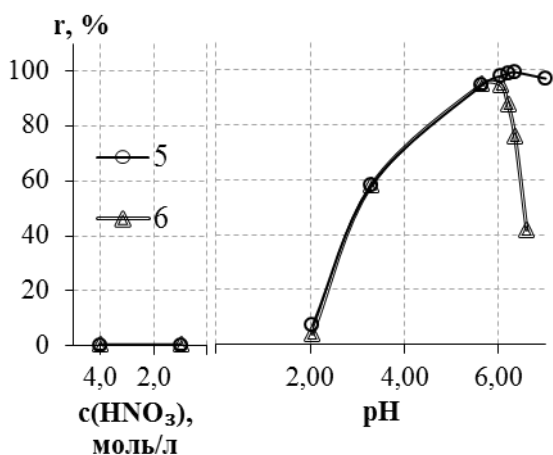


Рис. 10. Залежність ступеня вилучення європію від кислотності розчину сорбентами 5 та 6.

В той час як ємність сорбенту 5 практично дорівнює експериментально визначеному вмісту каліксарену у цьому матеріалі (0,173 ммоль/г), ємність сорбенту 6 у два рази нижча, ніж вміст каліксарену (0,221 ммоль/г). Це можна пояснити конформаційною рухливістю каліксарен тетрафосфонату при контакті з розчином, через що не всі макроцикли на поверхні мають необхідну форму для кооперативної участі чотирьох P=O груп в утворенні комплексів з європием.

Таким чином, сорбент С1103 з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА характеризується практично такою ж

ємністю по відношенню до європію, як і сорбент 5 з прищепленими супрамолекулярними лігандами. Однак силікагелі з поверхнею, модифікованою фосфорильованими каліксаренами, на відміну від твердих екстрагентів з ТОДГА, не здатні вилучати європій за $\text{pH} < 2$, що значно обмежує їх застосування, якщо говорити про аналіз радіоактивних відходів.

Таблиця 8

Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

| Шифр сорбенту | Функціональні групи у верхньому вінці калікс[4]арену | Ізотерма Ленгмюра | | | Ізотерма Фрейндліха | | |
|---------------|--|----------------------------|-----------------|-------|---------------------|-----|-------|
| | | q_{max} , ммоль/г | K_L , л/ммоль | R^2 | K_F , ммоль/г | n | R^2 |
| 5 | Фосфіноксид | 0,212 | 3,21 | 0,708 | 0,16 | 2,6 | 0,884 |
| 6 | Фосфонат | 0,110 | 22,1 | 0,886 | 0,11 | 4,1 | 0,943 |

П'ятий розділ є експериментальною частиною роботи. В ньому описано методики синтезу та методологію дослідження властивостей сорбційних матеріалів, наведено перелік використаних реагентів та обладнання.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі експериментально встановлено та обґрунтовано закономірності адсорбції іонів лантаноїдів на матеріалах, що містять *O*-дентатні ліганди – кополімерах стирену та дивінілбензену, імпрегнованих *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти, кремнеземах з ковалентно закріпленими фосфорильованими каліксаренами та іон-імпринтованих полімерах з різними способами організації сайтів розпізнавання.

1. Метод радикальної полімеризації в масі є придатним для отримання гадоліній-імпринтованих кополімерів етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти і кополімерів стирену та дивінілбензену з використанням *O*-дентатних лігандів, що утворюють стійкі комплекси з іонами лантаноїдів. Максимальна питома

площа поверхні кополімерів етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти монотонно зменшується зі зменшенням ступеня зшивання. Кополімери стирену та дивінілбензену через гелеподібний тип цих матеріалів характеризуються значно меншою питомою площею поверхні $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Закономірність зміни коефіцієнтів розподілу в залежності від атомного номера лантаноїда виявляє періодичний характер та має чотири сегменти (тетради), що є доказом хімічної природи адсорбції лантаноїдів на синтезованих полімерах.

2. Ізотерми адсорбції іонів Gd(III) на кополімерах етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти і кополімерів стирену та дивінілбензену краще описуються моделлю Фрейндліха, проте останні характеризуються більш високими значеннями максимальної сорбційної ємності. Найбільше значення імпринтинг-фактора спостерігається для кополімерів етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти, отриманих за підходом «трепінг» зі ступенем зшивання $80,0 \text{ \%}_{\text{мольн.}}$, а для цих же кополімерів, отриманих за підходом «хімічна іммобілізація», імпринтинг-ефект практично відсутній.

3. Імпринтинг-ефект проявляється для кополімерів стирену та дивінілбензену, отриманих за підходом «трепінг» з Алізариним червоним С, зі ступенем зшивання $60,0 \text{ \%}_{\text{мольн.}}$, тоді як для досягнення імпринтинг-ефекту в кополімерах етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти з тим же лігандом ступінь зшивання має бути $>80,0 \text{ \%}_{\text{мольн.}}$. Кополімери стирену та дивінілбензену з додаванням кармінової кислоти, що мають ступінь зшивання $40,0 \text{ \%}_{\text{мольн.}}$, демонструють вищі коефіцієнти розподілу порівняно з полімерами зі ступенем зшивання $60,0 \text{ \%}_{\text{мольн.}}$, тоді як для полімерів з Алізариним червоним С спостерігається зворотна тенденція. Така закономірність пов'язана з великою кількістю функціональних гідроксилів у молекулі кармінової кислоти, через що може реалізуватися значно більше варіантів неселективного зв'язування, ніж у АЧС.

4. Кополімери стирену та дивінілбензену, імпрегновані N,N,N',N' -тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти, ефективно вилучають іони Європію як з концентрованих розчинів нітратної кислоти, так і при рН в діапазоні 6–7. Характер залежності коефіцієнтів розподілу лантаноїдів від їхнього атомного номера вказує на значний вплив хімічної структури ліганду на тетрадний ефект. Найвищі значення коефіцієнтів розподілу спостерігаються для лантаноїдів з іонним радіусом $0,0894 \pm 0,0014 \text{ нм}$.

5. Ізотерми адсорбції іонів Eu(III) на силікагелях з ковалентно прищепленими калікс[4]аренфосфіноксидом та калікс[4]аренфосфонатом описуються рівнянням Фрейндліха, що свідчить про нерівноцінність сорбційних центрів, оскільки, крім зв'язування з групами P=O фосфонатів/фосфіноксидів верхнього вінця, можлива реалізація взаємодій з атомами кисню C=O метоксикарбонілметоксильних та O–H гідроксильних груп нижнього вінця каліксаренів, а також катіон- π взаємодій з ароматичними системами бензенових кілець. Силікагелі з поверхнею, модифікованою фосфорильованими каліксаренами, на відміну від твердих екстрагентів з ТОДГА, не здатні вилучати Європій за $\text{pH} < 2$, що значно обмежує їх застосування.

6. Запропоновано екстракційні колонки з твердим екстрагентом, що містить ТОДГА, які здатні селективно вилучати до 95,0 % ^{241}Am з водних розчинів та можуть застосовуватись для його визначення в природних водах методом альфа-спектрометрії. Розроблено методику визначення слідових кількостей європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI_2 , що включає стадію попереднього концентрування іонів європію на колонці з іон-імпринтованим кополімером стирену та дивінілбензену з АЧС зі ступенем зшивання 60,0 %_{мольн.}.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до міжнародних наукометричних баз:

1. **Bunina Z. Y.**, Bryleva K., Yurchenko O., Belikov K. Sorption materials based on ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers for rare earth elements extraction from aqueous solutions // Adsorption Science and Technology. 2017. Vol. 35, Is. 5–6. P. 545–559. (Scopus та Web of Science).

Здобувачкою проведено синтез та експериментальне дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих полімерів із етиленглікольдиметакрилатом як зшиваючим агентом зі ступенями зшивання 93,0 та 86,0 %_{мольн.}, а також математичну обробку результатів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.

2. **Bunina Z.**, Bryleva K., Belikov K. Synthesis and Adsorption Properties of Gadolinium-Imprinted Divinylbenzene-Based Copolymers // ACS Omega. 2021. Vol. 6, Is. 4. P. 3336–3344. (Scopus та Web of Science).

Здобувачкою проведено синтез та експериментальне дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих полімерів із дивінілбенzenом як зшиваючим агентом, розроблено методику сорбційного концентрування європію з відновленої сировини SrI_2 із застосуванням отриманих полімерів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.

Публікації у наукових фахових виданнях України:

3. **Бунина З. Ю.**, Брылева Е. Ю., Юрченко О. И., Беликов К. Н. Сорбционные свойства сополимеров этиленгликольдиметакрилата и метакриловой кислоты с различной степенью сшивки по отношению к ионам редкоземельных элементов // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2018. Т. 9, № 1. С. 80–91.

Здобувачкою проведено синтез та експериментальне дослідження сорбційних властивостей гадоліній-імпринтованих полімерів із етиленглікольдиметакрилатом як зшиваючим агентом зі ступенями зшивання 80,0, 70,0 та 60,0 %_{мольн.}, а також математичну обробку результатів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.

4. Єсипенко О. А., Бойко Ю. С., Беліков К. М., Брильова, К. Ю., **Бунина З. Ю.**, Роженко О. Б., Шишкіна С. В., Драпайло А. Б., Родік Р. В., Атамась Л. І., Голуб О. А., Кальченко В. І. Модифікація поверхні

амінопропілльованого силікагелю тетрафосфорильованими біс-метоксикарбонілметокси-калікс[4]аренами для ефективної сорбції європію(III) // Теоретична та експериментальна хімія. 2020. Т. 54, № 4. С. 237–244. (Англомова версія видання входить до міжнародної бази Scopus).

Здобувачкою виконано експериментальне дослідження сорбційних властивостей модифікованих силікагелів, проведено математичну обробку результатів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

5. Varchenko V., **Bunina Z.**, Bryleva K., Belikov K., Shcherbakov I., Drapailo A., Kalchenko V. Sorption properties of polymeric beads and films containing tetraoctyl diglycolamide towards europium (III) ions // Kharkiv University Bulletin. Chemical Series. 2020. Is. 35(58). P. 7-16.

Здобувачкою виконано частину експериментального дослідження сорбційних властивостей полімерних гранул, разом зі співавторами проведено математичну обробку результатів, сформульовано задачі та підсумки дослідження.

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

6. Belikov K., Bryleva E., **Bunina Z.**, Varchenko V., Andryushchenko A., Shcherbakov I., Kalchenko V., Drapailo A., Zontov A., Zontova L. Solid phase extractants for actinide and lanthanide removal based on porous polymers impregnated with multidentate chelating ligands // Science and Innovation. 2021. Vol. 17, No. 2. P. 64–71. (Scopus та Web of Science).

Здобувачкою виконано частину експериментального дослідження сорбційних властивостей матеріалів, разом зі співавторами проведено математичну обробку результатів, сформульовано задачі та підсумки дослідження.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації

7. **Бунина З. Ю.**, Беликов К. Н. Ион-импринтированные полимеры как эффективные сорбционные материалы для извлечения редкоземельных элементов из их водных растворов // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 11-13 травня 2016 р. : збірка праць. Харків, 2016. С. 69.

Здобувачкою виконано синтез та експериментальне дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

8. **Bunina Z. Yu.**, Bryleva K. Yu., Belikov K. M. Polymeric sorption materials for rare earth ions extraction from aqueous solutions // XV Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications, simultaneously with 2nd NANOBIO-MAT Conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, 12-15 September 2016 : abstr. Lviv, 2016. P. 17.

Здобувачкою виконано синтез та експериментальне дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

9. **Бунина З. Ю.**, Брылева Е. Ю., Беликов К. Н. Сорбционные свойства сополимеров этиленгликольдиметакрилата и метакриловой кислоты с различной степенью сшивки по отношению к ионам редкоземельных элементов // «Хімічні Каразінські читання – 2017» (ХКЧ'17) : IX Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 18–20 квітня 2017 р. : тези доповідей. Харків, 2017. С. 49.

Здобувачкою виконано синтез та експериментальне дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

10. **Bunina Z. Yu.**, Bryleva K. Yu., Belikov K. M. Sorption performance of ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers with different cross-link ratio towards rare earth elements // «Chemistry, Physics and Technology of Surface» and Workshop «Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials» : Ukrainian Conference with International Participation, 24-25 May 2017 : abstr. Kyiv, 2017. P. 39.

Здобувачкою виконано синтез та експериментальне дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

11. **Бунина З. Ю.**, Брильова К. Ю., Беликов К. М. Вилучення іонів рідкісноземельних елементів із водних розчинів за допомогою іон-імпринтованих сорбентів на основі сополімерів дивінілбензену і стирену // Сучасні тенденції 2017 : Київська конференція з аналітичної хімії, 18-21 жовтня 2017 р. : тези доповідей. Київ, 2017. С. 28.

Здобувачкою виконано синтез та експериментальне дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

12. Буряк Є. І., **Бунина З. Ю.**, Беликов К. М. Дослідження сорбційних властивостей імпринтованих полімерів по відношенню до рідкісноземельних елементів // «Хімічні Каразінські читання – 2018» (ХКЧ'18) : X Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 23–25 квітня 2018 р. : тези доповідей. Харків, 2018. С. 64.

Здобувачкою виконано синтез та частину експериментального дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

13. Буряк Е. И. **Бунина З. Ю.**, Беликов К. Н. Исследование сорбции редкоземельных элементов импринтированными полимерами, полученными сополимеризацией метакриловой кислоты и дивинилбензола // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 2-4 травня 2018 р. : збірка праць. Харків, 2018. С. 72.

Здобувачкою виконано синтез та частину експериментального дослідження властивостей іон-імпринтованих полімерів, разом зі співавторами сформульовано задачі та підсумки дослідження.

АНОТАЦІЯ

Буніна З. Ю. Сорбція іонів лантаноїдів полімерними сорбентами з іммобілізованими *O*-дентатними лігандами. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України. – Харків, 2021.

Дисертація присвячена встановленню закономірностей сорбційного вилучення іонів лантаноїдів низкою полімерних сорбентів з іммобілізованими *O*-дентатними лігандами.

Методом радикальної полімеризації в масі синтезовано серію іон-імпринтованих полімерів на основі етиленглікольдиметакрилату або дивінілбензену. Встановлено вплив ступеня зшивання, мономерів і лігандів для іон-імпринтованих полімерів на сорбційні властивості отриманих матеріалів по відношенню до гадолінію.

Досліджено сорбційні властивості поруватих дивінілбензенстиренових кополімерів, імпрегнованих *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти (ТОДГА), та підбрано найкращу матрицю для нековалентного закріплення цього ліганду. Також здійснено порівняння цих матеріалів з сорбентами, що являють собою силікагелі з прищепленими каліксаренами, модифікованими по верхньому вінцю макроциклу фосфіноксидними та фосфонатними групами.

Для всіх матеріалів визначені оптимальні умови проведення адсорбції досліджених іонів.

Ключові слова: адсорбція, лантаноїди, полімерні сорбенти, іон-імпринтовані полімери, тверді екстрагенти, каліксарени.

ABSTRACT

Bunina Z. Yu. Lanthanide ions sorption by polymeric sorbents with immobilized *O*-dentate ligands. – Manuscript.

The thesis for a Candidate Degree in Chemistry, speciality 02.00.04 – «physical chemistry». – V. N. Karazin Kharkiv National University of the Ministry of Education and Science of Ukraine. – Kharkiv, 2021.

The thesis focuses on the establishment of regularities of lanthanide ions sorptive extraction by a number of polymeric sorbents with immobilized *O*-dentate ligands. The optimal conditions for the sorption of the ions under study have been determined for all materials.

A series of ion-imprinted polymers based on ethylene glycol dimethacrylate or divinylbenzene was synthesized by free-radical bulk polymerization. The high conversion of monomers was confirmed by IR spectra. Polymers with ethylene glycol dimethacrylate as a cross-link agent were found to be macroporous. They are characterized by large surface areas which decrease monotonously with a decrease in the cross-link ratio. Divinylbenzene copolymers have significantly lower specific surface areas which indicates the gel-type nature of the materials obtained.

The effect of cross-link ratio, monomers, and ligands for ion-imprinted polymers on sorption properties of polymers obtained with respect to Gadolinium was established. Among ethylene glycol dimethacrylate copolymers the greatest imprinting effect was observed for materials with cross-link ratio of 80.0%_{mol}. Divinylbenzene copolymers with immobilized carminic acid had larger distribution ratios of lanthanides as compared to polymers with immobilized Alizarin red S. This is due to the wider range of choices for nonselective binding in case of carminic acid because of the greater number of oxygen functional groups in its molecule in comparison with Alizarin red S. Divinylbenzene copolymers are characterized by higher sorption capacity than ethylene glycol dimethacrylate copolymers owing to additional stabilization of aromatic ligands via π - π interactions.

Sorption properties of porous styrene-divinylbenzene copolymers impregnated with *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) were studied and the best matrix for non-covalent immobilization of this ligand was chosen. Copolymers of styrene and divinylbenzene impregnated with TODGA efficiently extract Europium ions both from concentrated solutions of nitric acid and at pH 6–7. Also these materials were compared with sorbents that constitute silica grafted calixarenes modified at the upper rim by phosphine oxide or phosphonate moieties. Silica gels modified with phosphorylated calixarenes are unable to extract Europium at pH <2 in contrast to solid extractants with TODGA.

It was shown that the sorption of lanthanide ions by ion-imprinted polymers and silica gels with grafted calixarenes was described by the Freundlich isotherm equation. It is associated with non-uniform distribution of energy over the surface and sorption centers heterogeneity due possible implementation of several types of binding with sorbents. The sorption by polymers impregnated with TODGA is better described by the Langmuir isotherm equation.

The tetrad effect revealed on lanthanide distribution coefficients pattern is caused by a change in the parameters of inter-electron repulsion which accompanies the ligand substitution in the inner sphere of lanthanide ions. This phenomenon is evidence of the chemical nature of the lanthanide sorption process on the materials under study.

The procedure for the determination of trace Europium amounts by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry in recycled raw materials for SrI₂ single crystals production was developed. It includes prior Europium separation and preconcentration stage on the column with ion-imprinted sorbent – the copolymer of styrene and divinylbenzene with immobilized Alizarin red S having a cross-link ratio of 60.0 %_{mol}. Extraction columns filled with the porous copolymer of styrene and divinylbenzene impregnated with TODGA were proposed which had the ability to selectively extract up to 95.0 % of ²⁴¹Am from aqueous solutions. These columns can be used for sample preparation of natural waters prior to ²⁴¹Am determination by alpha spectrometry.

Keywords: sorption, lanthanides, polymeric sorbents, ion-imprinted polymers, solid extractants, calixarenes.