

Державна наукова установа  
Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів»  
Національна академія наук України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БУНІНА ЗІНАЇДА ЮРІЇВНА**

УДК [54-414:546.650]:678.7-13

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**«СОРБЦІЯ ІОНІВ ЛАНТАНОЇДІВ ПОЛІМЕРНИМИ СОРБЕНТАМИ З  
ІММОБІЛІЗОВАНИМИ О-ДЕНТАТНИМИ ЛІГАНДАМИ»**

02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ З. Ю. Буніна

Науковий керівник  
Беліков Костянтин Миколайович,  
кандидат хімічних наук,  
старший дослідник

Харків – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Буніна З. Ю.* Сорбція іонів лантаноїдів полімерними сорбентами з іммобілізованими *O*-дентатними лігандами. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 «фізична хімія» (Хімічні науки). – Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» Національної академії наук України»; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України. Харків, 2021.

На сьогодні лантаноїди знайшли широке застосування у багатьох галузях промисловості. Деякі властивості лантаноїдів є дуже специфічними, і підібрати замітники практично неможливо, тому видобуток, переробка та використання цих елементів продовжиться і надалі. Через це вдосконалення вже існуючих та розробка нових екологічно безпечних методів виділення та концентрування лантаноїдів є вкрай актуальними.

Залежно від природи зразків для цього існують різні підходи: співосадження, адсорбція, іонний обмін, рідинна екстракція. Застосування саме сорбентів має ряд переваг: майже необмежені можливості функціоналізації та широкий вибір матеріалів, швидкість процедур, відсутність великих кількостей вторинних відходів, селективність, високі ступені вилучення та фактори концентрування. Надання сорбентам бажаних властивостей зазвичай досягається модифікацією традиційних синтетичних матриць – полімерів та силікагелів – різноманітними лігандами. Відомо, що іони лантаноїдів є жорсткими кислотами Льюїса, тому саме до *O*-дентатних лігандів, як жорстких основ, вони мають найбільшу спорідненість.

З-поміж сучасних способів організації сайтів зв'язування окремо слід виділити імпринтовані полімери, які здатні розпізнавати аналіт, що додавали як шаблон у процесі їх синтезу, подібно рецепторам. Також суттєвий інтерес

становлять тверді екстрагенти як альтернатива рідинній екстракції. Вони являють собою полімерні носії з нековалентно закріпленими лігандами, які зарекомендували себе як екстрагенти у класичних системах рідина/рідина. Ще одним перспективним способом дизайну сорбційних матеріалів є введення в них супрамолекул, зокрема каліксаренів.

Дисертаційна робота присвячена встановленню закономірностей вилучення іонів лантаноїдів з водних розчинів сорбційними матеріалами на основі кополімерів стирену (Сти) та дивінілбензену (ДВБ), імпрегнованих *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамідом дигліколевої кислоти (ТОДГА), кремнеземами з ковалентно закріпленими похідними каліксаренів та іон-імпринтованими полімерами.

На першому етапі роботи методом радикальної полімеризації в масі було отримано іон-імпринтовані кополімери етиленглікольдиметакрилату (ЕГДМА) та метакрилової кислоти (МАК) з різними ступенями зшивання за підходами «трепінг» (93,0%<sub>мольн.</sub>, 86,0%<sub>мольн.</sub>, 80,0%<sub>мольн.</sub>, 70,0%<sub>мольн.</sub>) та «хімічна іммобілізація» (80,0%<sub>мольн.</sub>, 70,0%<sub>мольн.</sub>) для вилучення лантаноїдів. Для отримання іон-імпринтованих кополімерів за підходом «трепінг» як ліганд було застосовано Алізариновий червоний С (АЧС), що утворює з лантаноїдами міцні комплекси, як шаблон – гадоліній. За підходом «хімічна іммобілізація» імпринтинг проводили з лігандом МАК.

Питома площа поверхні отриманих кополімерів знаходиться в діапазоні 145–500 м<sup>2</sup>/г та монотонно зменшується зі зменшенням ступеня зшивання внаслідок зниження жорсткості полімерної сітки. Отримані матеріали відносяться до класу макропористих полімерів, які мають постійну добре розвинену порувату структуру навіть у сухому стані. Імпринтовані матеріали мали меншу питому площу, ніж холості, внаслідок додаткової передорганізації структури при їх отриманні за рахунок формування комплексних сполук шаблону з лігандами.

Ізотерми адсорбції Gd(III) на досліджуваних полімерах краще описуються рівнянням Фрейндліха, що свідчить про енергетичну неоднорідність

адсорбційних центрів. Максимальна сорбційна ємність збільшувалася зі зниженням ступеня зшивання полімерів, що пов'язано зі зменшенням щільності полімерної матриці, що робить функціональні групи більш доступними. Отримані матеріали характеризуються дуже швидкою кінетикою адсорбції.

Закономірність зміни коефіцієнтів розподілу лантаноїдів в залежності від їхнього атомного номера виявляє періодичний характер та має чотири сегменти (тетради): La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu. Наявність тетрадного ефекту, обумовленого зміною параметрів міжелектронного відштовхування у процесі утворення іонами лантаноїдів комплексних сполук, є доказом хімічної природи адсорбції лантаноїдів на синтезованих полімерах.

Найбільше значення імпринтинг-фактора (відношення коефіцієнтів розподілу для імпринтованого і холостого полімерів) спостерігається для матеріалів, отриманих за підходом «трепінг» зі ступенем зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub>. Для полімерів, отриманих за підходом «хімічна іммобілізація» з МАК як лігандом, імпринтинг-ефект практично відсутній.

Оскільки функціональні групи компонентів полімеру МАК та ЕГДМА можуть залучатися до взаємодій з іонами адсорбтиву у процесі сорбції, постало питання отримання матеріалів, матриця яких не містить активних функціональних груп, які робили б внесок у неселективне зв'язування. Тому наступну серію гадоліній-імпринтованих полімерів було синтезовано із ДВБ як зшиваючим агентом.

Крім полімерів з лігандом АЧС, було синтезовано полімери з карміною кислотою (Карм), що також відома своєю здатністю утворювати міцні комплексні сполуки з лантаноїдами. На відміну від частинок попередніх кополімерів, що характеризуються шорсткою шаруватою морфологією поверхні, кополімери на основі ДВБ являють собою агломерати сферичних часток діаметром 2–6 мкм зі щільною поверхнею. Також вони характеризуються значно меншою питомою площею поверхні: 4–20 м<sup>2</sup>/г, що вказує на гелеподібний тип цих полімерів.

Ізотерми адсорбції іонів Gd(III) на кополімерах з ДВБ, як і на кополімерах з ЕГДМА, краще описуються моделлю Фрейндліха, проте останні характеризуються більш низькими значеннями максимальної сорбційної ємності. З огляду на природу обраних лігандів, які обидва є похідними антрахінону, спостерігається більша спорідненість їх саме до полімерної матриці ДВБ, яка полягає у додатковій стабілізації молекул лігандів полімерними ланцюгами за рахунок стекінг-взаємодії ароматичних кілець. Це зумовлює більше входження лігандів у полімер. Ці матеріали також характеризувалися дуже швидкою кінетикою адсорбції.

Імпринтинг-ефект спостерігається для кополімерів ДВБ, отриманих за підходом «трепінг» з АЧС зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, тоді як для кополімерів ЕГДМА імпринтинг ефект вже не проявлявся при ступенях зшивання < 80,0 %<sub>мольн.</sub>. Кополімери з лігандом Карм демонструють дещо вищі коефіцієнти розподілу за нижчого ступеня зшивання, тоді як для полімерів з лігандом АЧС спостерігається зворотна тенденція. Таке збільшення у випадку Карм пов'язане з великою кількістю функціональних гідроксилів у її молекулі, через що може реалізуватися значно більше варіантів неселективного зв'язування, ніж у АЧС. Тому все ж саме АЧС є кращим лігандом для імпринтингу в таких полімерах.

Було розроблено методику визначення слідових кількостей європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI<sub>2</sub>, що включає стадію попереднього концентрування іонів європію на колонці з іон-імпринтованим сорбентом на основі ДВБ з АЧС зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>. Запропонована методика дозволяє кількісно вилучати європій з високомінералізованих (10 %) розчинів. Нижня межа визначення європію із застосуванням розробленої методики методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (АЕС-ІЗП) становить  $1 \cdot 10^{-7}$  %<sub>мас.</sub>.

Наступним об'єктом дослідження були сорбційні матеріали на основі поруватих кополімерів стирену та дивінілбензену українського виробництва,

імпрегновані тридентатним ТОДГА. Найвищий ступінь вилучення іонів  $\text{Eu(III)}$  з водного середовища спостерігається для концентрованих розчинів нітратної кислоти; коли надлишок нітратної кислоти зменшується, спостерігається зниження ступеня вилучення, але при подальшому підвищенні рН ступінь вилучення зростає і досягає максимум за рН 6–7. Характер ізотерм адсорбції матеріалів, імпрегнованих ТОДГА, свідчить про дуже високу спорідненість сорбенту до адсорбтиву та підтверджує утворення комплексної сполуки на поверхні сорбенту.

Найвищою сорбційною ємністю характеризується матеріал з матрицею ТВЕКС С1103. Для нього була досліджена кінетика адсорбції  $\text{Eu(III)}$ . Кінетична крива виходить на плато при 60 хв та найкраще описується рівняннями псевдопершого порядку та Думвальда-Вагнера.

На залежності коефіцієнтів розподілу лантаноїдів від їхнього атомного номера для сорбенту С1103 відображається значний вплив хімічної структури ТОДГА на тетрадний ефект. Структурні елементи ТОДГА завдяки певній гнучкості молекули здатні набувати конформацію, за якої досягається високий ступінь комплементарності до катіона, що призводить до зміцнення зв'язків  $\text{Ln-O}$  для ряду легких лантаноїдів. Однак для важких лантаноїдів наслідком зближення молекул ТОДГА навколо комплексоутворювача є «відштовхування» зовнішньосферних нітратів, що негативно впливає на стабільність комплексів. Суперпозицією цих ефектів обумовлені найвищі значення коефіцієнтів розподілу для лантаноїдів з іонним радіусом  $0,0894 \pm 0,0014$  нм.

На основі дослідженого матеріалу були виготовлені екстракційні колонки для концентрування Європію та Америцію з їх подальшим визначенням радіометричним методом. Зразки колонок були успішно апробовані в ДСП «Екоцентр», м. Чорнобиль на радіонуклідах.

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 закріпленим ТОДГА та силікагелів з ковалентно прищепленими

фосфорильованими каліксаренами. На відміну від сорбентів з ТОДГА, силікагелі з прищепленими каліксаренами не здатні вилучати Європій з нітратнокислих розчинів. До того ж ємність сорбенту з прищепленими каліксаренами, модифікованими по верхньому вінцю діізопропілфосфонатними групами, на відміну від каліксаренів, модифікованих дифенілфосфіноксидами, у два рази нижча за розрахункову, що пов'язано з конформаційною нестабільністю каліксарен тетрафосфонату. Також важливим недоліком цих матеріалів є досить вартісна процедура їх синтезу із застосуванням токсичних реагентів. Все це значно обмежує області їх застосування.

В роботі вперше отримано гадоліній-імпринтовані полімери з АЧС та Карм як лігандами у підході «трепінг». Також вперше здійснено синтез гадоліній-імпринтованих полімерів за підходом «хімічної іммобілізації» з МАК без попередньої ізоляції комплексу.

Досліджено та порівняно сорбційні властивості отриманих матеріалів по відношенню до гадолінію та інших лантаноїдів. Показано, що найкращим імпринтинг-ефектом характеризуються кополімери ЕГДМА та МАК, отримані за підходом «трепінг» з АЧС, зі ступенем зшивання  $80,0\%_{\text{мольн.}}$ . Виявлено, що кополімери з ДВБ мають більшу сорбційну ємність, ніж кополімери з ЕГДМА, через більшу спорідненість похідних бензену до антрахінонових барвників.

Вперше всебічно досліджено сорбційні властивості кополімерів стирену і дивінілбензену з нековалентно закріпленим 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 полягає у наступному: (1) запропоновано спосіб отримання гадоліній-імпринтованих полімерів з різними *O*-дентатними лігандами за підходами «трепінг» та «хімічна іммобілізація»; (2) розроблено методику визначення слідових кількостей європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI<sub>2</sub> із застосуванням імпринтованого сорбенту з найкращими сорбційними характеристиками для попереднього концентрування європію на колонці. Розроблена методика дозволяє знизити межу виявлення європію у цих об'єктах методом АЕС-ІЗП до  $1 \cdot 10^{-7}$  %<sub>мас.</sub>; (3) показано, що ефективність екстракції <sup>241</sup>Am на розроблених колонках, що містять кополімер стирену і дивінілбензену, імпрегнований ТОДГА, становить 95,0 %. Запропоновані колонки виявляють високу селективність до цільового радіонукліду.

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

## ABSTRACT

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

The thesis for a Candidate Degree in Chemistry, speciality 02.00.04 – «physical chemistry» (Chemistry). – State Scientific Institution «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine. Kharkiv, 2021.

Nowadays lanthanides are widely used in many industries. Some properties of lanthanides are very specific and it is almost impossible to find alternatives for them, so the mining, processing and utilization of these elements will be continued in the future. Therefore, the improvement of existing lanthanide extraction and



preconcentration methods and development of new environmentally friendly approaches is extremely important.

Depending on the nature of the samples, different ways exist for this purpose: coprecipitation, adsorption, ion exchange, liquid-liquid extraction. The use of sorbents has a number of advantages: almost unlimited options for functionalization and wide selection of materials, the rapidity of procedures, the absence of large amounts of secondary waste, selectivity, high recovery rates and preconcentration factors. Imparting the desired properties to the sorbents is usually achieved by modification of traditional synthetic matrices – polymers and silica gels –with various ligands. It is well known that lanthanide ions are hard Lewis acids, so it is *O*-dentate ligands as hard bases to which they have the highest affinity.

Among the modern methods of binding site organizing imprinted polymers should be highlighted as they are similarly to receptors able to recognize the analyte that was added as a template in their synthetic process. Also, solid extractants are of significant interest as the alternative to liquid-liquid extraction. They are polymeric supports with non-covalently attached ligands which have proven themselves as extractants in classical liquid/liquid systems. Another promising way to design sorption materials is the introduction of supramolecules in them, in particular calixarenes.

The dissertation is devoted to the establishment of regularities of lanthanide ion extraction from aqueous solutions by sorption materials based on styrene (Sty) and divinylbenzene (DVB) copolymers impregnated with *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide (TODGA), silica gels with covalently attached calixarene derivatives, and ion-imprinted polymers.

In the first step of the work ion-imprinted copolymers of ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) and methacrylic acid (MAA) with different crosslink ratios by free radical bulk polymerization were obtained for lanthanide extraction by «trapping» approach (93.0 %<sub>mol.</sub>, 86.0 %<sub>mol.</sub>, 80.0 %<sub>mol.</sub>, 70.0 %<sub>mol.</sub>) and «chemical immobilization» approach (80.0 %<sub>mol.</sub>, 70.0 %<sub>mol.</sub>). For the preparation of ion-imprinted copolymers by the «trapping» approach Alizarin red S (ARS) was used as a

ligand because it forms strong complexes with lanthanides and gadolinium was used as a template. By the «chemical immobilization» approach, imprinting was performed with MAA ligand.

The specific surface area of the obtained copolymers lays in the range of 145–500 m<sup>2</sup>/g and monotonously decreases with a decrease in the crosslink ratio due to the reduction of polymer structure rigidity. The obtained materials belong to macroporous polymers, which have permanent well-developed porous structure even in the dry state. Imprinted materials had smaller specific surface areas than blank polymers due to additional preorganization of the structure during their formation on account of complex formation between the template and ligands.

For the studied polymers Gd (III) adsorption isotherms are better described by the Freundlich equation, which indicates the energetical heterogeneity of the adsorption centers. The maximum sorption capacity increased with polymer crosslink ratio decrease which is associated with a reduction in the density of the polymer matrix which makes the functional groups more accessible. The obtained materials are characterized by very fast adsorption kinetics.

The distribution coefficient pattern of lanthanides with their atomic number exhibits periodic nature and is divided into four segments (tetrads): La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu. The tetrad effect occurrence resulting from the change in interelectron repulsion parameters during complex formation by lanthanide ions proves chemical nature of the lanthanide adsorption on the synthesized polymers.

The highest value of the imprinting factor (the ratio of partition coefficient for imprinted to partition coefficient for blank polymer) is observed for materials obtained by the «trapping» approach with the crosslink ratio of 80.0%<sub>mol.</sub>. For polymers obtained by «chemical immobilization» with MAA as the ligand there is almost no imprinting effect.

Since the functional groups of MAA and EGDMA polymer components can be involved in interactions with adsorbent ions during adsorption process, the task of obtaining materials whose matrix does not contain active functional groups that

would contribute to nonselective binding arose. Therefore, the next series of gadolinium-imprinted polymers was synthesized with DVB as a crosslinking agent.

In addition to polymers with ARS ligand polymers with carminic acid (Carm) which is also known for its ability to form strong complexes with lanthanides have been synthesized. In contrast to the previous copolymer particles, which had rough layered surface morphology, DVB-based copolymers exist in the form of spherical particle agglomerates with a diameter of 2–6  $\mu\text{m}$  that have a dense surface. They are also characterized by much smaller specific surface area: 4–20  $\text{m}^2/\text{g}$ , which indicates the gel-type materials formation.

The adsorption isotherms of Gd (III) ions on copolymers with DVB as well as on copolymers with EGDMA are better described by the Freundlich model, but the latter are characterized by lower values of the maximum sorption capacity. Given the nature of the selected ligands both of which are anthraquinone derivatives there is a greater affinity to the DVB polymer matrix due to additional stabilization of ligand molecules by polymer chains because of stacking interaction of aromatic rings. Because of this more ligand molecules can be fixed in the polymer matrix. These materials were characterized by very fast adsorption kinetics as well.

The imprinting effect is observed for DVB copolymers with ARS obtained by «trapping» approach with a crosslink ratio 60.0 %<sub>mol.</sub>, whereas for EGDMA copolymers the imprinting effect didn't occur at crosslink ratios less than 80.0 %<sub>mol.</sub>. Copolymers with the Carm ligand demonstrate slightly higher partition coefficients at the lower crosslink ratio, while for polymers with ARS ligand the opposite trend is observed. Such increase in the case of Carm is related to the large number of functional hydroxyl groups in its molecule which can lead to significantly more cases of non-selective binding than for ARS. Therefore, ARS is the best ligand for imprinting in such polymers.

The procedure for europium traces determination in the recycled raw material for  $\text{SrI}_2$  single crystals production was developed. It includes the preconcentration step of europium ions on the column with ion-imprinted sorbent with crosslink ratio of 60.0%<sub>mol.</sub> based on DVB with ARS. The procedure proposed allows to

quantitatively extract europium from highly mineralized (10%) solutions. Europium limit of determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) is  $1 \cdot 10^{-7} \%_{\text{mas.}}$  with the use of developed technique

The next object under study were sorption materials based on Ukrainian-made porous copolymers of styrene and divinylbenzene impregnated with tridentate TODGA. The highest recovery rate of Eu (III) ions from the aqueous medium is observed for concentrated solutions of nitric acid; when the excess of nitric acid decreases there is a decline in the recovery rate, but with a further increase in pH the recovery rate rises and reaches a maximum at pH 6–7. The nature of the adsorption isotherms of materials impregnated with TODGA indicates a very high affinity of the sorbent to the adsorbative and confirms complex formation on the surface of the sorbent.

The material with TBEKC matrix C1103 is characterized by the highest sorption capacity. On this sorbent Eu (III) adsorption kinetics was studied. The kinetic curve reaches the plateau at 60 min and is best described by pseudo-first-order and Dumwald-Wagner equations.

The dependence of lanthanide distribution coefficients on their atomic number for the sorbent C1103 reflects the significant influence of the chemical structure of TODGA on the tetrad effect. Due to a certain flexibility of the molecule the structural elements of TODGA are able to acquire the conformation at which high degree of complementarity to the cation is achieved. That leads to the increase of Ln–O bond strength for the series of light lanthanides. However, for heavy lanthanides the crowding of TODGA molecules around the metal ion results in the «repulsion» of nitrates from outer sphere which negatively affects the stability of the complexes. The superposition of these effects is the reason of the highest values of the distribution coefficients being for lanthanides with ionic radius of  $0.0894 \pm 0.0014$  nm.

Extraction columns based on the studied material were constructed for europium and americium preconcentration followed by determination by radiometric method. Column samples were successfully tested at the SSE Ecocenter, Chernobyl with radionuclides.

Another class of organic compounds that currently are actively used in sorption materials are calixarenes. The next part of the work is aimed at the comparison of the sorption properties of polymers impregnated with TODGA and silica gels grafted with phosphorylated calixarenes. Unlike TODGA sorbents silica gels grafted with calixarenes are not able to extract europium from nitric acid solutions. In addition, the capacity of the sorbents grafted with calixarenes modified on the upper rim with diisopropylphosphonate groups in contrast to calixarenes modified with diphenylphosphine oxides is twice lower than was calculated. It is attributed to the conformational instability of calixarene tetraphosphonate. Also, an important disadvantage of these materials is very expensive synthetic procedure involving toxic reagents. It significantly limits their scope of application.

In the work for the first time gadolinium-imprinted polymers with ARS and Carm as ligands in the «trapping» approach were obtained. Also, for the first time the synthesis of gadolinium-imprinted polymers was carried out by «chemical immobilization» with MAA without preliminary isolation of the complex.

The sorption properties of the obtained materials with relation to gadolinium and other lanthanides were investigated and compared. It is shown that copolymers of EGDMA and MAA with ARS obtained by the «trapping» approach with crosslink ratio of 80.0 %<sub>mol.</sub> are characterized by the best imprinting effect. It was found that copolymers with DVB have higher sorption capacity than copolymers with EGDMA because of greater affinity of benzene derivatives to anthraquinone dyes.

For the first time, the sorption properties of styrene and divinylbenzene copolymers with non-covalently attached TODGA were studied. It was experimentally confirmed that all ligand molecules on the surface are available for adsorbative ions and are involved in the binding process.

It was proven that the highest level of complementarity of TODGA molecules immobilized on the support surface is achieved for lanthanides with ionic radius of  $0.0894 \pm 0.0014$  nm.

The chemical aspects of adsorbative extraction by the investigated materials are established and the physicochemical characteristics of sorption processes are

determined, which gives a reliable basis for the optimal conditions selection for the use of these materials as sorbents for sample preparation in chemical analysis.

The practical significance of the obtained results is: (1) the method for synthesis of gadolinium-imprinted polymers with different *O*-dentate ligands by the «trapping» approach and «chemical immobilization» is proposed; (2) the procedure for determination of europium traces in recycled raw material for production of SrI<sub>2</sub> single crystals using a column with imprinted sorbent having the best sorption characteristics for europium preconcentration is developed. The developed technique allows to reduce europium limit of detection in these objects by the ICP-AES to  $1 \cdot 10^{-7} \%_{\text{mas.}}$ ; (3) it is shown that the extraction efficiency of <sup>241</sup>Am on the developed columns containing a copolymer of styrene and divinylbenzene impregnated with TODGA is 95.0 %. The proposed columns show high selectivity to the target radionuclide.

**Key words:** sorption, lanthanides, polymeric sorbents, ion-imprinted polymers, solid extractants, calixarenes.

## 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 %<sub>мольн.</sub>, 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 %<sub>мольн.</sub>, 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., **Буніна 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 амінопропілзованого 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 2<sup>nd</sup> 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. **Буніна З. Ю.**, Брильова К. Ю., Беліков 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., **Буніна З. Ю.**, Беліков 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.*

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	24
ВСТУП.....	25
РОЗДІЛ 1. ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЛІГАНДІВ НА ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ ШЛЯХОМ ІМПРИНТИНГУ, ІМПРЕГНУВАННЯ ТА КОВАЛЕНТНОГО ПРИЩЕПЛЕННЯ ДЛЯ СОРБЦІЇ ІОНІВ ЛАНТАНОЇДІВ (огляд наукової літератури) .....	31
1.1 Лантаноїди: властивості і застосування.....	31
1.2 Імпринтовані полімери для вилучення лантаноїдів .....	36
1.2.1 Суть іонного імпринтингу.....	36
1.2.2 Іон-імпринтовані полімери з лантаноїдами у ролі шаблонів .....	39
1.3 <i>N,N,N',N'</i> -тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти – ефективний екстрагент для актиноїдів і лантаноїдів з рідких радіоактивних відходів .....	44
1.4 Сорбційні матеріали з поверхнею, модифікованою каліксаренами, для вилучення лантаноїдів .....	47
Висновки до розділу 1 .....	50
РОЗДІЛ 2. ІОН-ІМПРИНТОВАНІ КОПОЛІМЕРИ ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ.....	52
2.1 Синтез матеріалів 12.1-12.4.....	52
2.2 Дослідження вимивання шаблону.....	53
2.3 Характеризація синтезованих матеріалів .....	56
2.3.1 Інфрачервоні спектри .....	56
2.3.2 Морфологія поверхні.....	58
2.3.3 Питома площа поверхні полімерів.....	58
2.4 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 12.1-12.4 у статичному режимі.....	59
2.4.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН .....	59
2.4.2 Кінетика адсорбції гадолінію.....	62
2.4.3 Ізотерми адсорбції гадолінію.....	63

2.4.4 Конкурентна адсорбція лантаноїдів та компонентів природних вод .....	66
2.5 Синтез матеріалів 13.1-13.4, 14.1-14.4 .....	69
2.6 Характеризація синтезованих полімерів .....	70
2.6.1 Інфрачервоні спектри .....	70
2.6.2 Морфологія поверхні полімерів .....	74
2.6.3 Питома площа поверхні полімерів .....	74
2.7 Дослідження сорбційних властивостей полімерів 13.1-13.4, 14.1-14.4 у статичному режимі .....	76
2.7.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН розчину .....	76
2.7.2 Ізотерми адсорбції гадолінію .....	78
2.7.3 Конкурентна адсорбція лантаноїдів .....	80
Висновки до розділу 2 .....	85
<b>РОЗДІЛ 3. ІОН-ІМПРИНТОВАНИ КОПОЛІМЕРИ СТИРЕНУ ТА ДИВІНІЛБЕНЗЕНУ .....</b>	<b>87</b>
3.1 Синтез матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4 .....	87
3.2 Характеризація сорбентів .....	89
3.2.1 Інфрачервоні спектри .....	89
3.2.2 Питома площа поверхні сорбентів .....	93
3.2.3 Морфологія поверхні сорбентів .....	94
3.3 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4 у статичному режимі .....	96
3.3.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН розчину .....	96
3.3.2 Кінетика адсорбції гадолінію .....	98
3.3.3 Ізотерми адсорбції гадолінію .....	99
3.3.4 Конкурентна адсорбція лантаноїдів .....	102
3.4 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4 у динамічному режимі .....	103
3.4.1 Ємність проскакування лантаноїдів .....	103
3.4.2 Дослідження елюювання адсорбованих іонів на колонці .....	104

3.4.3 Розробка методики вилучення і концентрування слідових кількостей Європію із відновленої сировини $SrI_2$ .....	105
Висновки до розділу 3 .....	108
<b>РОЗДІЛ 4. СОРБЕНТИ З КОВАЛЕНТНО ТА НЕКОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМИ ЛІГАНДАМИ .....</b>	<b>110</b>
4.1 Підбір матриць для нековалентного закріплення ТОДГА.....	110
4.2 Характеризація сорбентів.....	112
4.2.1 Морфологія поверхні сорбентів .....	112
4.2.2 Інфрачервоні спектри .....	113
4.3 Вивчення сорбційних властивостей матеріалів у статичних умовах .....	116
4.3.1 Вивчення залежності ступеня сорбції Європію від рН розчину.....	116
4.3.2 Ізотерми адсорбції Європію.....	120
4.3.3 Кінетика адсорбції Європію матеріалом С1103 .....	122
4.3.4 Конкурентна адсорбція лантановідів.....	124
4.4 Вивчення сорбційних властивостей по відношенню до Європію і динамічному режимі .....	125
4.5 Сорбенти на основі каліксаренів, прищеплених на поверхню силікагелю.....	128
4.5.1 Вивчення залежності сорбції Європію від рН розчину .....	129
4.5.2 Ізотерми адсорбції Європію.....	130
Висновки до розділу 4 .....	132
<b>РОЗДІЛ 5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....</b>	<b>135</b>
5.1 Реагенти та розчини .....	135
5.2 Апаратура та допоміжні пристрої .....	137
5.3 Синтез сорбційних матеріалів .....	138
5.4 Характеризація сорбційних матеріалів.....	139
5.5 Дослідження сорбційних властивостей .....	140
5.5.1 Дослідження залежності ступеня сорбції від рН розчину .....	140
5.5.2 Дослідження кінетики сорбції.....	140
5.5.3 Отримання ізотерм адсорбції.....	141

5.5.4 Дослідження конкурентної адсорбції .....	141
5.5.5 Дослідження сорбції в динамічних умовах.....	141
5.6 Обробка результатів досліджень .....	142
Висновки до розділу 5 .....	146
ВИСНОВКИ.....	147
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	150
ДОДАТКИ.....	171
ДОДАТОК А. ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ МОНОМЕРІВ .....	171
ДОДАТОК Б. ІЗОТЕРМИ АДСОРБЦІЇ АЗОТУ ОТРИМАНИМИ ПОЛІМЕРАМИ.....	173
ДОДАТОК В. СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ .....	181

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

АЕС-ІЗП	Атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою
АЧС	Алізариновий червоний С
ВРРВ	Високоактивні рідкі радіоактивні відходи
ДВБ	Дивінілбензен
ЕВБ	Етилвінілбензен
ЕГДМА	Етиленглікольдиметакрилат
ЕДТА	Динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
ІП	Іон-імпринтований полімер
ІЧ	Інфрачервоний
Карм	Кармінова кислота
МАК	Метакрилова кислота
ММКВ	Модифікована модель кількість-відгук
Сти	Стирен
ТОДГА	<i>N,N,N',N'</i> -тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти



## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** 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 їх 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 лантанодів 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 спектроскопія 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 карміною 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 Алізариним червоним С, зі ступенем зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub>. 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  $1 \cdot 10^{-7}$  %<sub>мас.</sub>

Показано, що ефективність екстракції  $^{241}\text{Am}$  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. Частину 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); IX 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); X Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2018 (Харків, 2018) (нагороджено дипломом першого ступеня); XII 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.

## РОЗДІЛ 1

# ІММОБІЛІЗАЦІЯ ЛІГАНДІВ НА ПОВЕРХНІ ПОЛІМЕРІВ ШЛЯХОМ ІМПРИНТИНГУ, ІМПРЕГНУВАННЯ ТА КОВАЛЕНТНОГО ПРИЩЕПЛЕННЯ ДЛЯ СОРБЦІЇ ІОНІВ ЛАНТАНОЇДІВ (огляд наукової літератури)

### 1.1 Лантаноїди: властивості і застосування

Лантаноїди утворюють особливе сімейство *f*-елементів у періодичній системі. Хімія та промислове застосування цих елементів притягує увагу багатьох вчених з усього світу. Усі лантаноїди є дуже електропозитивними, маючи значення електронегативності за Полінгом від 1,10 до 1,27 [1]. Іонні радіуси лантаноїдів великі та мало міняються уздовж серії, однак ця зміна є монотонною та відображає явище лантаноїдного стиснення. Найбільш стабільним ступенем окиснення лантаноїдів є +3, та деякі елементи доволі легко можуть бути отримані у ступенях окиснення +2 та +4. Вони мають дуже близькі хімічні властивості та залучаються до іонних та іон-дипольних зв'язків з малою часткою ковалентності [2].

Великі, сильно заряджені іони лантаноїдів є жорсткими кислотами Льюїса. Вони схильні до утворення комплексних сполук, віддаючи перевагу *O*- та *N*-дентатним лігандам перед лігандами, що містять донорні атоми сірки [1]. Така тенденція корелює з поляризованістю атомів-донорів, так як кисень поляризується найменше, тобто є найжорсткішою основою, а сірка, відповідно, найбільше, вона – найм'якший донор електронної пари [3].

Лантаноїди легко утворюють міцні комплексні зв'язки зі спиртами, карбонільними сполуками, карбоновими та гідроксикарбоновими кислотами аліфатичного та ароматичного ряду, фосфін-, арсин-, сульфоксидами та нітрозосполуками, з якими координуються через атоми кисню. Також відомі координаційні сполуки лантаноїдів з різноманітними нітроген-донорними лігандами: амінами, похідними піридину та іншими гетероциклічними сполуками, азосполуками, основами Шиффа. Однак у більшості випадків їх

отримання можливе тільки в абсолютно безводному середовищі, щоб подолати «оксофільність» лантаноїдів, оскільки у водних розчинах замість утворення комплексних сполук з основними лігандами відбувається випадіння гідроксидів цих металів. Серед змішаних лігандів особливої уваги заслуговують поліамінокарбонові та амінокислоти. В окрему категорію слід виділити комплексні сполуки лантаноїдів з макроциклами: коронандами і криптандами, порфіринами і фталоціанінами, каліксаренами та ін. [4] Добре відомі сполуки, у яких лантаноїди мають координаційні числа від 3 до 12, та навіть 2 та 16, однак у більшості комплексних сполук лантаноїди проявляють координаційні числа 8 чи 9 [5].

У розчинах лантаноїди існують у формі гідратованих катіонів, однак за  $\text{pH} > 4$  вони схильні до гідролізу. Їхні гідроксиди малорозчинні. Діаграми переважання форм європію та гадолінію в залежності від кислотності розчину показані на рис. 1.1 (значення констант рівноваги для розрахунків взяті з [6]).

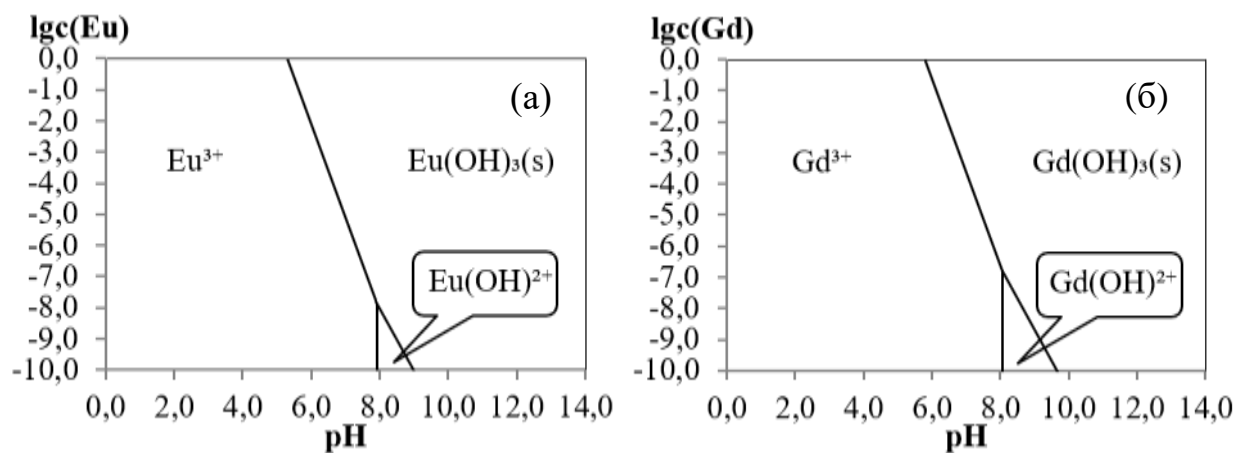


Рисунок 1.1. Діаграми переважання форм лантаноїдів у розчині в залежності від pH: (а) – європій, (б) – гадоліній.

Цікавою рисою ряду лантаноїдів є їхня аномальна поведінка на залежностях деяких фізико-хімічних властивостей від атомного номера. Через поступове заповнення  $4f$ -оболонки очікується плавне зростання чи спадання властивостей із збільшенням атомного номера, однак у багатьох випадках ці залежності мають стрибкоподібний характер. Таке явище має назву «тетрадний ефект». 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 йде мова про фізико-хімічні властивості цих елементів. У середині кожної тетради властивості змінюються плавно, а на границях наявні стрибки. Тетрадний ефект був уперше помічений для коефіцієнтів розподілу лантаноїдів між рідинами [7] та для констант дисоціації комплексних сполук з деякими органічними лігандами (наприклад, динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) [8]). Також багато авторів зазначають, що тетрадний ефект може бути помічений на розподілі вмісту лантаноїдів у різноманітних геологічних зразках, особливо тих, що піддавалися взаємодії з рідиною (наприклад морська вода чи осадові породи) [9, 10]. Ці спостереження демонструють, що стрибки на границях тетрад носять характер кривих типу M чи W [11].

Положення трьох точок перегину – між Nd та Pm, на Gd і між Ho та Er – відповідають конфігураціям електронних  $4f$  оболонок, що мають підвищену стабільність. У цих точках  $4f$  оболонки заповнені на  $\frac{1}{4}$  ( $4f^{3,5}$ ),  $\frac{1}{2}$  ( $4f^7$ ) і  $\frac{3}{4}$  ( $4f^{10,5}$ ) [5]. Ефект пояснюють з точки зору зміни параметрів міжелектронного відштовхування (параметрів Рака) у процесі утворення іонами лантаноїдів комплексних зв'язків [12].

Лантаноїди надають необхідні функціональні можливості у широкому різноманітті сфер застосування і використовуються в ключових галузях у великих кількостях. Впровадження нових технологій тільки збільшує попит на ці елементи з кожним роком, і він, згідно з прогнозами, продовжить зростати в майбутньому [13]. Основні області застосування лантаноїдів зібрані в таблиці 1.1.

Крім того, через свої унікальні і майже однакові хімічні властивості, лантаноїди виявились набором цікавих природних інструментів для пояснення петрогенезу магматичних порід та інтерпретації процесів метасоматизму, формування руд та змін гірських порід. Зрештою, разом з актиноїдами вони представляють реактивні інтермедіати у радіоактивних відходах [15].

Таблиця 1.1

**Основні області промислового застосування лантаноїдів [14]**

Елемент	Області застосування
Лантан	Скло, кераміка, каталізатори, люмінофори, пігменти, акумулятори, мішметал
Церій	Полірувальні порошки, каталізатори, добавки до палива, скло, кераміка, люмінофори, пігменти, мішметал, УФ-фільтри, фармація
Празеодим	Магніти, сплави, скло, кераміка, пігменти, мішметал
Неодим	Магніти, каталізатори, ІЧ-фільтри, пігменти, скло, лазери, мішметал
Прометій	Джерела бета-випромінювання для вимірювальних приладів, атомні батареї, оборонна промисловість
Самарій	Магніти, каталізатори, лазери
Європій	Люмінофори, хіральні зсуваючі реагенти в ЯМР
Гадоліній	Нейтронна радіотерапія, радіографія, сплави, контрасти для МРТ, люмінофори
Тербій	Люмінофори, сплави
Диспрозій	Лазери, магніти, люмінофори, ядерна промисловість
Гольмій	Магніти, ядерна промисловість, лазери, пігменти
Ербій	Сплави, пігменти, оптичне волокно, лазери, ядерна промисловість
Тулій	Лазери, джерела рентгенівського випромінювання, високотемпературні напівпровідники, люмінофори, кераміка
Ітербій	Джерела рентгенівського випромінювання, сплави, лазери
Лютецій	Каталізатори, люмінофори

Завдяки бурхливому застосуванню лантаноїдів, вони можуть бути знайдені в широкому розмаїтті об'єктів – геологічних, промислових, природних, біологічних та клінічних зразках, а також харчових продуктах. На

рис. 1.2 показана схематична класифікація інструментальних методів, що застосовуються для визначення лантаноїдів.



Рисунок 1.2. Статистичне зображення долей різних інструментальних методів в аналізі лантаноїдів [14].

Для аналізу вмісту лантаноїдів як у штучно вироблених, так і природних зразках дуже важливим є групове відділення їх від матричних елементів, а також розділення та, за необхідності, концентрування окремих представників цієї групи. Цей етап слугує для відділення сполук, що можуть заважати аналізу, та підвищення чутливості методів. Але завдяки близькості хімічних властивостей лантаноїдів відділення їх один від одного на домашньому рівні є досить нетривіальною задачею. Традиційно для відділення та концентрування лантаноїдів застосовують рідинну екстракцію, іонний обмін, співосадження та твердофазну екстракцію на різноманітних сорбентах [16]. Причому застосування сорбентів є найбільш привабливим через малі витрати реагентів, швидкість процедур, можливість багаторазового використання матеріалів, різноманіття сорбційних систем, тому ця область інтенсивно розвивається [17].

## 1.2 Імпринтовані полімери для вилучення лантаноїдів

### 1.2.1 Суть іонного імпринтингу

Найчастіше для іонного імпринтингу застосовують органічні полімери, отримані методом радикальної полімеризації [18]. Іон-імпринтовані полімери (ІППи) отримують в результаті реакції кополімеризації функціонального та зшиваючого мономерів у присутності іона цільового металу (шаблону). При цьому зшиваючий мономер несе в собі дві або більше винільні групи, тому результуючий полімер має тривимірну будову. Функціональний мономер має дві функціональні групи – одну, здатну зв'язуватися з шаблоном, та іншу, здатну вступати в реакцію полімеризації, тобто по суті він є винільованим лігандом. Таким чином комплекси іонів із функціональними мономерами ковалентно фіксуються у структурі полімеру в процесі синтезу. Після вилучення шаблону в полімері залишаються порожнини, що мають чітку відповідність за розміром цільовому іону та координаційній геометрії комплексу, що дозволяє використовувати такі матеріали для селективного зв'язування у присутності співіснуючих іонів.

Такий підхід до синтезу ІППів називається «хімічною іммобілізацією». Хоча від початку цей підхід включав окремий крок синтезу комплексу функціонального мономера з шаблоном перед введенням у реакційну суміш для полімеризації [19], багато авторів задля спрощення процедури відкидають попередню «ізоляцію» і проводять імпринтинг в один етап, одразу змішуючи шаблон, функціональний та зшиваючий мономер, ініціатор та розчинник (пороген) [18]. З використанням комерційно доступних винільованих лігандів, таких як 4-вінілпіридин [20], 1-вінілімідазол [21], акриламід [22], метакрилова кислота (МАК) [23] та інші, за підходом «хімічної іммобілізації» були отримані імпринтовані сорбційні матеріали, однак такі прості мономерні молекули характеризуються низькою селективністю та посередніми властивостями зв'язування. З іншого боку, процес введення винільних груп у молекули з метою створення більш складних лігандів, як-от 1-гідрокси-2-(проп-2'-еніл)-9,10-

антрахінон для ураніл-іона [24], 5-вініл-8-гідроксихінолін для нікелю [25], *N*-(4-вінілбензил) іміно]диоцтова кислота для кобальту [26] і т.д., часто доволі тривалий та трудомісткий, а іноді взагалі неможливий, причому отримані результати не завжди варті витрачених зусиль. До того ж необхідні додаткові дослідження поведінки цих нових молекул у радикальній полімеризації.

Щоб уникнути цих труднощів, Рао та співавтори [27] впровадили концепцію застосування лігандів без попередньої функціоналізації, коли ліганд не має ковалентного зв'язку із матрицею полімеру, а лише захоплюється в процесі синтезу та утримується в ній, через що цей підхід отримав назву «трепінг». Однак у цьому випадку до системи все одно додають вінільований ліганд, таким чином формується потрійний комплекс шаблону з вінільованим та невінільованим лігандами, який і інкорпорується у полімер. Дослідження показали [28], що полімери, отримані за участю потрійних комплексів, більш ефективні, ніж ті, що синтезували без введення додаткового вінільованого ліганду.

Ще один підхід, запропонований Нішиде та співавторами у 1976 році [29], був найпершою спробою синтезувати полімери, які б розпізнавали іони металів. Цей спосіб полягає у кополімеризації лінійних полімерів, що мають функціональні групи, із зшиваючим агентом у присутності іонів металів. На сьогодні цей підхід застосовується в основному з природними лінійними полімерами – целюлозою та хітозаном [18].

Проблемою матеріалів, отриманих за класичними методами полімеризації, часто є низькі сорбційні ємності через важку доступність сайтів зв'язування, вбудованих в жорстку полімерну матрицю. Також наслідком важкої доступності сайтів може бути повільна кінетика зв'язування через повільний масоперенос. Для вирішення цих проблем було розроблено четвертий підхід до дизайну імпринтованих матеріалів – поверхневий імпринтинг. Він полягає у генерації сайтів зв'язування на поверхні сорбційних частинок. Цього можна досягти найрізноманітнішими способами, наприклад застосуванням емульсійної полімеризації з утворенням комплексів шаблон-

ліганд на поверхні розділу фаз вода/олія [30], або синтезом частинок ядро-оболонка з інертним органічним [31] чи неорганічним [32] носієм.

Для імпринтингу застосовують різні методи синтезу полімерів: полімеризація в масі, преципітаційна, дисперсійна, суспензійна та емульсійна полімеризація [33]. І хоча полімеризація в масі не позбавлена деяких недоліків – суттєві втрати матеріалу під час подрібнення моноліту і, як наслідок, погана відтворюваність виходу сорбентів, неоднорідність розміру та форми отриманих частинок, а також неможливість керувати процесом синтезу – цей метод є найпопулярнішим через свою простоту та мінімум необхідного обладнання. Зазвичай у передполімеризаційну суміш додають невелику кількість органічного розчинника – порогену, який, як слідує з назви, слугує для створення системи пор всередині матеріалу та в цілому для гомогенізації суміші. Кисень інгібує радикальну полімеризацію, тому його видаляють з розчину мономерів безпосередньо перед синтезом. Зшиваючими мономерами найчастіше виступають етиленглікольдиметакрилат (ЕГДМА) та дивінілбензен (ДВБ) [34].

Невід'ємною частиною любого експерименту із застосуванням техніки імпринтингу є синтез так званого холостого полімеру, або полімеру порівняння, котрий отримують в аналогічних умовах, але без додавання цільового іону. Двома основними критеріями продуктивності процедури імпринтингу є імпринтинг-ефект та селективність. Про імпринтинг-ефект судять на основі величини імпринтинг-фактору – співвідношення коефіцієнтів розподілу цільового іона на імпринтованому та холостому полімерах. Селективність характеризується коефіцієнтом селективності – співвідношенням коефіцієнтів розподілу іона-шаблону та конкурентного іона з багатоелементних сумішей [35].

### *1.2.2 Іон-імпринтовані полімери з лантаноїдами у ролі шаблонів*

Найбільш вивченими системами для імпринтингу лантаноїдів є їхні потрійні комплекси з 5,7-дихлоро-8-гідроксихіноліном і 4-вінілпіридином у співвідношенні 1:3:2 [36]. Зрозуміло, що імпринтинг з такими комплексами здійснюється за підходом «трепінг». Було досліджено вплив матриці полімерів на їхні сорбційні властивості і встановлено, що найбільш селективними до ербію у присутності інших лантаноїдів виявилися кополімери стирену (Сти) і ДВБ, тоді як кополімери 2-гідроксиетилметакрилат-ЕГДМА та метилметакрилат-ЕГДМА селективності практично не виявляли. При цьому імпринтований кополімер з гідроксиетилметакрилатом в цілому характеризувався вищими ступенями вилучення лантаноїдів, ніж холостий, тоді як кополімери з метилметакрилатом не відрізнялися за своїми властивостями [37]. Це спостереження підтверджується, якщо проаналізувати інші роботи із застосуванням цих лігандів. Для сорбентів на основі Сти-ко-ДВБ спостерігаються набагато вищі коефіцієнти селективності лантаноїдів [27, 38], ніж для метилметакрилат-ко-ЕГДМА [39, 40]. Також слід відмітити, що різні автори, які синтезували неодим-імпринтовані кополімери Сти-ДВБ з 5,7-дихлоро-8-гідроксихіноліном та 4-вінілпіридином з попереднім кроком ізолювання комплексу [41] та без нього [42], отримали порівнянні значення коефіцієнтів селективності.

Наступним класом сполук, які застосовували для імпринтингу лантаноїдів за підходом «трепінг», є основи Шиффа. Біс(*o*-ванілін)бензидин було застосовано для створення імпринтованого полімеру для твердофазної екстракції неодиму [43]. Однак, немає інформації щодо селективності цього полімеру. Юсофф та співавтори запропонували основу Шиффа, яка здатна утворювати комплексні сполуки за рахунок імінної та тіоамідної груп у триазольному фрагменті, для імпринтингу празеодиму, неодиму, самарію, європію та гадолінію, та отримали коефіцієнти селективності в діапазоні 13-28 для досліджуваних іонів [44]. Нік Мустапа та співавтори синтезували основу

Шиффа та азосполуку з дигідроксифенільним фрагментом для імпринтингу лантану та церію. Коефіцієнти селективності для шаблонів коливалися приблизно у тих же межах, що і у попередній роботі – від 8 до 32, однак ємність цих матеріалів була меншою приблизно у п'ять разів [45]. Всі вищезначені сполуки вводили у полімери на основі ЕГДМА у вигляді потрійних комплексів з 4-вінілпіридином, які попередньо ізолювали.

2,2':6',2'-терпіридин також виявився ефективним тридентатним лігандом для імпринтингу лантану за підходом «трепінг» [46]. Слід відмітити, що у цій роботі 2,2':6',2'-терпіридин був єдиним лігандом, тобто імпринтинг проводили без додавання функціоналізованого мономера для додаткової стабілізації імпринтованого сайту за рахунок утворення потрійного комплексу. Тим не менше, отримані полімери демонстрували імпринтинг-ефект – імпринтовані полімери мали більшу спорідненість до шаблону, ніж холості.

Існує ряд робіт з імпринтингу лантаноїдів за підходом «хімічної іммобілізації» з використанням комерційно доступних вінільованих лігандів. Гарсія та співавтори [47] імпринтували гадоліній з акриловою кислотою у матрицю Сти-ко-ДВБ з попередньою ізоляцією комплексу. Використання шаблону в процесі синтезу збільшило сорбційну ємність матеріалу. Чим вищим був ступінь зшивання полімерів, тим більшою була селективність до гадолінію по відношенню до лантану. Однак коефіцієнти селективності були досить невеликими. Полімери з потрійними комплексами з лігандами МАК та вінілпіридин, зшиті ДВБ, виготовляли для модифікації вугільнопастових електродів для вольтамперометрії, причому електроди виявляли селективність до імпринтованих іонів у присутності міді [48], свинцю [49], срібла, хрому, кадмію, кобальту, ртуті та деяких лантаноїдів [50]. Ще одним полімером, який використали для модифікації вугільнопастових електродів, був церій-імпринтований аллілфеноксіацетат-ко-ЕГДМА [51]. Показано, що висота сигналу церію у випадку електрода, модифікованого імпринтованим полімером, коливалася у межах 5 % за 500-кратного надлишку ербію, ітербію, гадолінію, диспрозію, гольмію, європію, неодиму, празеодиму або тербію, тоді як для



електрода, модифікованого холостим полімером, висота сигналу знижувалася на 10-30 %, що доводить селективність отриманого матеріалу до імпринтованого іона.

Для покращення сорбційних характеристик лантаноїд-імпринтованих полімерів було проведено функціоналізацію більш специфічних лігандів з подальшим введенням їх в ППи. Так, у дивінілбензенову матрицю було інкорпоровано комплекси гадолінію з похідними етилендіамінтетраоцтової кислоти та діетилентриамінпентаоцтової кислоти – етилендіамін-*N*-ацетамідостирентриоцтова кислота та діетилентриамін-*N,N''*-діацетамідостирентриоцтова кислота відповідно [52, 53]. У випадку амідів етилендіамінтетраоцтової кислоти імпринтинг-ефекту не спостерігалось, що автори пов'язують з ненасиченістю координаційної сфери гадолінію у комплексі з цією сполукою через високі координаційні числа лантаноїдів. Для бісаміду діетилентриамінпентаоцтової кислоти вдалося досягти коефіцієнта селективності більше 20, однак даний полімер мав дуже низьку сорбційну ємність – порядку 1 мкмоль/г.

Групою Сея було синтезовано *N*-метакрилоїламід- похідні фолієвої кислоти [54] та антипірину [55] як функціоналізовані ліганди для імпринтингу лантаноїдів. Для полімерів з фолієвою кислотою були отримані надзвичайно високі коефіцієнти селективності по відношенню до лантаноїдів.

Іде та співавтори використали вінільований амід хелідонової кислоти як ліганд для імпринтингу неодиму [56]. Попри значний імпринтинг-ефект, отримані полімери не були здатні розрізняти лантаноїди, однак демонстрували селективність до лантаноїдів у порівнянні з міддю, цинком і кобальтом.

Доволі різноманітні системи було запропоновано для поверхневого імпринтингу лантаноїдів. Методом емульсійної полімеризації вода/олія за підходом «трепінг» було синтезовано неодим-імпринтовані полімери на основі ДВБ з лігандами монододециловий ефір фенілфосфонової кислоти та моно-2-етилгексилловий ефір 2-етилгексилфосфонової кислоти [57]. При рідинній екстракції з розчину, що містив неодим і лантан, ефір 2-етилгексилфосфонової

кислоти мав селективність до неодиму, тоді як ефір фенілфосфонової кислоти вилучав ці лантаноїди разом. При адсорбції на імпринтованих полімерах з цими лігандами спостерігалася зворотна тенденція – полімер з ефіром фенілфосфонової кислоти демонстрував високу селективність до неодиму у широкому діапазоні рН, а інший матеріал характеризувався набагато гіршою сорбційною здатністю та селективністю. Автори пов'язують отримані спостереження з тим, що більш стерично жорстка молекула монододецилового ефіру фенілфосфонової кислоти ефективніше фіксується у конформації, комплементарній цільовому іону. Пізніше ця ж група авторів провела імпринтинг лантану, диспрозію та церію вже за підходом «хімічна іммобілізація» з диолеїлфосфорною кислотою [58]. Диспрозій-імпринтований полімер, на відміну від холостого, вилучав диспрозій набагато більш ефективно, ніж церій та лантан з їх суміші. Однак практично ніякого імпринтинг-ефекту у випадку лантан-імпринтованого полімеру не спостерігалось. Церій-імпринтований полімер також не виявив селективності до церію, але вилучав менше лантану. Такі результати підтвердили ефект виключення за розміром іона – церій та диспрозій могли зайняти порожнину, що була створена для лантану, так як їхні іонні радіуси менше, тоді як лантан та церій завеликі для того, щоб вбудуватися у порожнину для диспрозію. Таким чином, селективність до диспрозію по відношенню до легких лантаноїдів обумовлена синергетичним ефектом спорідненості обраного ліганду і виключенням за розміром більших лантаноїдів сформованою порожниною.

Прасад і Джаухарі [59] модифікували поверхню магнітних наночастинок шаром гадоліній-церій-імпринтованого полімеру та нанесли їх на поверхню електрохімічного сенсора для одночасного визначення цих елементів. Лігандами виступали молекули біс-[(2-аміноетил)-аміду] бутен-2-діоївої кислоти, ковалентно прищеплені до поверхні наночастинок через амідну групу. Сенсор мав кількісний відгук на обидва аналіти, та не мав відгуку на конкурентні іони гольмію, неодиму, диспрозію, празеодиму, хрому, арсену,

кальцію, магнію, алюмінію, заліза, а також аскорбінову кислоту, аніони фосфату і сульфату.

Техніку поверхневого імпринтингу на силікагелі та зшивання лінійних полімерів з 8-гідроксихіноліновими фрагментами об'єднали Гао та співавтори для створення празеодим-імпринтованих полімерів [60]. Коефіцієнти селективності до празеодиму у присутності церію або лантану були порядку п'яти.

3-меркаптотриметоксісилан застосували як ліганд і водночас зшиваючий мономер для отримання неодим-імпринтованого полімеру на основі силікагелю, шар якого був нанесений на окис алюмінію. Отримані частинки характеризувалися непоганими сорбційними властивостями по відношенню до неодиму, однак, ніякого порівняння з холостим матеріалом проведено не було [61].

Також були запропоновані поверхнево-імпринтовані полімери, отримані за методами радикальної полімеризації з оберненою дезактивацією. Менг та співавтори синтезували церій-імпринтовані полімери, отримані на поверхні силікагелю за методом оберненої передачі ланцюга приєднання-фрагментації із використанням вінілпіридину як функціонального мономеру, які були здатні селективно вилучати церій із зразків природної води [62]. Ванг та співавтори застосували метод радикальної полімеризації з переносом атома для отримання лантан-імпринтованого полімеру на поверхні рисової соломи. Функціональним мономером виступав  $N,N'$ -диметиламіноетилметакрилат. Отримані матеріали проявляли високу селективність до лантану по відношенню до торію, церію, неодиму та цирконію [63].

Окремо стоять церій-імпринтовані матеріали, отримані зшиванням хітозану. Як правило, ці частинки отримують за принципом ядро-оболонка. У ролі носіїв виступали частинки палигорськіту [64, 65], волокна тетратитанату калію [66], активований мезопористий силікагель [67]. Також для збільшення поверхні імпринтованого матеріалу носій може бути видалений після формування верхнього шару. Так, після нанесення і зшивання хітозану,

палигорськіт, на поверхні якого був сформований шар полімеру, розчиняли у фторидній кислоті [68]. За подібним принципом були отримані гадоліній-імпринтовані частинки на вуглецевих нанотрубках [69] та макропористі плівки на силікагелі у ролі тимчасового носія, який після синтезу видаляли за допомогою гідроксиду натрію [70]. Імпринтовані полімери на основі хітозану характеризувалися вираженим імпринтинг-ефектом, однак помірними коефіцієнтами селективності як по відношенню до лантаноїдів, так і до інших металів.

### **1.3 *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти – ефективний екстрагент для актиноїдів і лантаноїдів з рідких радіоактивних відходів**

Як продукт  $\beta$ -розпаду ізотопу плутонію  $^{241}\text{Pu}$ , америцій ( $^{241}\text{Am}$ ) є одним із компонентів високоактивних рідких радіоактивних відходів (ВРРВ). Наявність цього нукліду зумовлює ряд складностей в процесі їх утилізації, оскільки Am, як і інші мінорні актиніди, є джерелом виділення тепла. При розпаді  $^{241}\text{Am}$  виділяє  $\alpha$ -частинки та має період напіврозпаду 432,6 роки, тому його вилучення та трансмутація з утворенням короткоіснуючих ізотопів є одним із пріоритетних напрямів у розвитку технологій переробки та зберігання відходів. Однак селективне виділення америцію з ВРРВ являє собою досить складну проблему з огляду на присутність у таких системах лантаноїдів, що дуже близькі до Am за своїми хімічними властивостями [71, 72].

З іншого боку, екологічна небезпека забруднення навколишнього середовища  $^{241}\text{Am}$ , яке відбулося, зокрема, внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС, обґрунтована тим, що за рахунок розпаду  $^{241}\text{Pu}$  активність америцію постійно зростає. Рухливість  $^{241}\text{Am}$  значно вища за рухливість плутонію в силу більшої розчинності, завдяки чому америцій легко потрапляє до організму тварин та людей, акумулюється в косній тканині та стає джерелом внутрішнього опромінення [73]. З огляду на екстремальну радіотоксичність америцію та жорсткі норми, що регламентують його активність у повітрі та воді, існує нагальна потреба у розвитку точних та високочутливих методів

контролю стану забруднення об'єктів навколишнього середовища. Найпоширенішим методом вимірювання активності  $^{241}\text{Am}$  є  $\alpha$ -спектрометрія, яка потребує кропіткої підготовки випромінювача. Крім того, в більшості випадків доводиться мати справу з системами, в яких співіснують інші  $\alpha$ -ізотопи (уран, торій та продукти їх розпаду), причому їхня активність значно більша за активність америцію. Таким чином, очевидною є необхідність селективного відокремлення  $^{241}\text{Am}$  від матриці аби не тільки запобігти накладанню сигналів з боку інших компонентів, але й сконцентрувати радіонуклід. Слід зазначити, що, окрім  $\alpha$ -спектрометрії, розвиток отримали також мас-спектроскопічні техніки, але й для них в більшості випадків процедура аналізу передбачає вилучення америцію [74–76].

Як у випадку обробки радіоактивних відходів, так і для підготовки проб для проведення аналізу методом  $\alpha$ -спектрометрії, одним із найбільш перспективних методів виділення  $^{241}\text{Am}$  вважається застосування сорбційних матеріалів, а саме твердих екстрагентів, які являють собою інертні носії, імпрегновані органічними екстрагентами.

З найбільш ефективних екстрагентів окремо слід виділити ТОДГА –  $N,N,N',N'$ -тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти, який є представником групи диглікольамідів та демонструє набагато вищі екстракційні властивості в порівнянні з малонамідами чи карбамоїлфосфіноксидами [77] (рис 1.3).

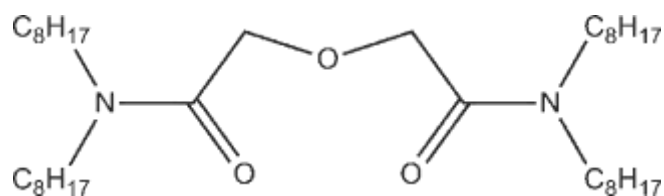


Рисунок 1.3. Структура ТОДГА.

Також перевагою цих сполук є менш складний синтез, більш м'які умови проведення вилучення нуклідів та порівняно низька токсичність. На даний момент запропоновано ряд матеріалів, імпрегнованих глікольамідами.

Було досліджено різні комерційно доступні носії, а саме Chromosorb W (діатоміт), Chromosorb 102 (зшитий поліароматичний матеріал), Amberlite XAD4 (кополімер Сти та ДВБ) та Amberlite XAD7 (помірно полярна акрилова смола), у ролі основи для нанесення ТОДГА [78]. Найкращою матрицею виявився Chromosorb W – коефіцієнти розподілу америцію з 1 моль/л нітратної кислоти були майже у два рази вищі, ніж для твердих екстрагентів на інших основах. Порівняння ТОДГА з деякими відомими екстрагентами, нанесеними на Chromosorb W, виявило, що тверді екстрагенти з ТОДГА набагато краще вилучали америцій з розчинів.

Сорбенти, отримані імпрегнуванням ТОДГА магнітних частинок MagaCharc-AA, що являли собою полімер – зшиті поліакриламід і акрилову кислоту – з вугіллям та  $Fe_3O_4$  у співвідношенні 1:1:1, показали результати, ідентичні результатам для імпрегнованого ТОДГА Chromosorb W [79]. Це дає підстави вважати, що роль екстрагента домінує над роллю матеріалу основи.

Дослідження твердих екстрагентів з ТОДГА на метакриловому естері Amberchrom CG-71 показали, що такі матеріали також цілком придатні для виділення лантаноїдів і актиноїдів з ВРРВ на колонці [80–82].

Також ряд робіт було присвячено дослідженню сорбційних характеристик твердих екстрагентів на основі макропористих кополімерів Сти і ДВБ [83–85]. Було виявлено, що і матеріал, отриманий методом імпрегнування, і твердий екстрагент, у який ТОДГА вводили на кроці кополімеризації Сти і ДВБ, практично не відрізняються за своїми характеристиками [86].

Чжан та співавтори [87] в ролі основи для нековалентного закріплення обрали оксид кремнію із іммобілізованим кополімером Сти та ДВБ. Імпрегнування отриманого композиційного сорбенту виконували просочуванням розчином ТОДГА при зниженому тиску. Сорбцію іонів лантаноїдів проводили із кислих розчинів із додаванням диетилентріамінпентаоцтової кислоти та встановили, що запропоновані матеріали демонструють високу ефективність зв'язування та можуть бути з

успіхом використані для розділення ВРРВ [88]. Також була широко вивчена радіолітична та гідролітична стабільність цих сорбентів [89].

Аерогель графену також можна використати в якості основи для іммобілізації ТОДГА. Відомо, що такий сорбент здатний із високою ефективністю вилучати актиноїди з розчинів, що містять нітратну кислоту, при цьому ступінь вилучення в дуже значній мірі залежить від концентрації  $\text{HNO}_3$  [90].

В роботі [91] розглядається можливість застосування полієфірсульфових полімерних сфер, що містять ТОДГА, для вилучення іонів актиноїдів з розчинів із високим вмістом нітратної кислоти. Отриманий сорбент також продемонстрував високу ефективність у динамічному режимі роботи, при цьому для кількісного вилучення європію із колонки використовували розчин ЕДТА.

Слід також зазначити, що лабораторні експерименти з дослідження сорбції ізотопу  $^{241}\text{Am}$  пов'язані з рядом складнощів. З огляду на високу токсичність америцію та той факт, що для роботи з відкритими джерелами випромінювання необхідні спеціальне обладнання та дозвільна документація, розробку методів його вилучення часто проводять із використанням європію як елемента з аналогічними хімічними властивостями [92]. На цьому ґрунтується використання  $\text{Eu}$  в даній роботі при тестуванні ефективності смол, модифікованих ТОДГА.

#### **1.4 Сорбційні матеріали з поверхнею, модифікованою каліксаренами, для вилучення лантаноїдів**

Каліксарени – макроциклічні сполуки, що містять від 3 до більш ніж 8 аренових фрагментів як будівельних блока внутрішньої порожнини цих молекул. Ця група супрамолекул є дуже популярною завдяки гнучкості хімії каліксаренів: за допомогою молекулярного дизайну верхнього чи нижнього вінців можна отримати широкий спектр нових типів селективних лігандів [93].

Особливі характеристики зв'язування, притаманні каліксаренам, пояснюються рядом ефектів [94]:

а) виключення за розміром, оскільки каліксарени в залежності від своїх структурних елементів можуть мати порожнини, різні за об'ємом, а також два вінця (верхній і нижній) з різними діаметрами;

б) конформаційний ефект – вони можуть бути зафіксовані у різних конформаціях введенням функціональних груп різної довжини;

в) ефект об'єднання функціональних груп – каліксарени слугують макроциклічними платформами для передорганізації хелатуючих груп, через що ефективність зв'язування з такими супрамолекулами вище, ніж з лінійними аналогами їхніх структурних елементів;

г) аллостеричний ефект – каліксарени здатні змінювати просторову орієнтацію функціональних груп в залежності від сполуки-«гостя» для оптимізації будови комплексу «гість-господар».

Найрізноманітніші каліксарени з пришитими по верхньому чи нижньому вінцю фосфонатами, фосфінооксидами, карбамоїлфосфінооксидами, диглікольамідами, а також аза-краунетфіром, піколінамідом, *o*-ванілінсемікарбазоном та іншими функціональними групами були успішно застосовані у рідинній екстракції лантаноїдів та актиноїдів [93, 95], у тому числі, для роботи з ядерними відходами [96].

Проте, порівняно небагато робіт присвячено дослідженню сорбентів на основі каліксаренів для цих елементів. Модифікацію поверхні носія каліксареном можна провести двома способами – нековалентним закріпленням (імпрегнаванням) та ковалентним прищепленням. В свою чергу, ковалентне прищеплення можна здійснити різними шляхами: формуванням амідних зв'язків, активацією епоксидами, реакціями нуклеофільного заміщення, методами клік-хімії та ін. [97]

Кополімери Сти і ДВБ, імпрегновані калікс[4]резорцинареном з карбоксильними групами у верхньому вінці були досліджені як ефективні сорбенти для вилучення торію, урану [98], лантану, церію та ітрію [99].



Трет-бутилкалікс[8]арен, нековалентно закріплений на силікагелі, було застосовано для концентрування урану (VI) на колонці [100], а калікс[8]арен, функціоналізований амідоксимами у нижньому вінці, було запропоновано без будь-якого носія як селективний сорбент для урану (VI), що характеризувався ємністю 0,41 ммоль/г [101].

Лукашовою та співавторами було досліджено ряд фосфорильованих у верхньому вінці калікс[4]аренів, закріплених на поверхні носіїв з метою створення сорбентів для європію та америцію. Встановлено, що силікагелі, імпрегновані тіа-калікс[4]аренами з дибутилфосфіноїлметильними замісниками мають більшу сорбційну ємність по відношенню до європію, ніж імпрегновані калікс[4]аренами з тими ж функціональними групами. Трохи вищу сорбційну ємність мали сорбенти з тіа-калікс[4]ареном, функціоналізованим фосфонатними угрупованнями у порівнянні з тіа-калікс[4]аренами, функціоналізованими фосфінооксидами [102]. Також було встановлено, що тіа-калікс[4]арени, закріплені на поверхні смоли Меррифільда [103], характеризуються набагато кращими сорбційними властивостями, ніж імпрегновані на поверхні силікагелю [104], причому були отримані аналогічні результати як для способу ковалентного, так і нековалентного закріплення на поверхні смоли Меррифільда. Сорбційна ємність досліджуваних матеріалів змінювалася для замісників верхнього вінця тіа-калікс[4]аренів наступним чином:  $\text{CH}_2\text{-P(O)(O-}i\text{-Pr)}_2 > \text{CH}_2\text{-P(O)(O-Et)}_2 \approx t\text{-Bu} > \text{CH}_2\text{-P(O)(O-Bu)}_2 \approx \text{H}$  [103].

Групою Бьомера було запропоновано сорбент для урану на основі магнітних частинок силікагелю з ковалентно прищепленими калікс[4]аренами, функціоналізованими у верхньому вінці дифенілкарбамоїлметилфосфіноксидними групами для вилучення лантаноїдів і актиноїдів. Було встановлено, що ступені вилучення америцію, європію та церію отриманими матеріалами у десятки разів вищі, ніж магнітними частинками силікагелю з ковалентно прищепленими карбамоїлфосфіноксидними функціональними групами без каліксаренів [105].

Також було досліджено вплив довжини і кількості лінкерів у нижньому вінці прищеплених каліксаренів на ефективність вилучення цими матеріалами: найбільшими коефіцієнтами розподілу характеризуються частинки з каліксаренами, прищепленими через дві  $\omega$ -амінопропільні групи [106].

Мей та співавтори варіювали спосіб ковалентного прищеплення калікс[4]арену, функціоналізованого у верхньому вінці дифенілкарбамоїлметилфосфіноксидними групами, і встановили, що більш жорстке з'єднання каліксарену з поверхнею надає сорбційному матеріалу значної селективності до європію у порівнянні з америцієм [107].

У ряді композитів графен-оксиду та трет-бутилкалікс[n]аренів, де  $n=4, 6$  або  $8$ , найкращою сорбційною здатністю по відношенню до неодиму характеризувався сорбент з калікс[8]ареном [108].

### Висновки до розділу 1

1. Лантаноїди – особливе сімейство періодичної таблиці хімічних елементів, що характеризується дуже близькими хімічними властивостями. Катіони лантаноїдів – жорсткі кислоти Льюїса, тому у комплексних сполуках вони віддають перевагу жорстким основам, якими є *O*-дентатні ліганди. Відмітною рисою лантаноїдів є тетрадний ефект, який полягає у різких стрибках їхніх фізико-хімічних властивостей на границях тетрад: La-Ce-Pr-Nd, Pm-Sm-Eu-Gd, Gd-Tb-Dy-Ho, Er-Tm-Yb-Lu
2. Група лантаноїдів має найрізноманітніші сфери застосування. Тому важливою є розробка підходів для їх вилучення і концентрування для подальшого хімічного аналізу. Серед різних способів вилучення лантаноїдів найбільш привабливим є застосування сорбентів, так як існує широкий вибір найрізноманітніших за структурою і властивостями матеріалів, використання яких не потребує великих кількостей реагентів, є експресним та недорогим.
3. Іон-імпринтовані полімери – сорбенти, що мають «запрограмовані» властивості за рахунок використання бажаного іона металу як шаблону

для сайту розпізнавання на етапі синтезу. Було запропоновано багато різноманітних лантаноїд-імпринтованих матеріалів, однак здебільшого для імпринтингу застосовувались доволі складні системи із багатостадійним синтезом. До того ж бракує літературних даних стосовно поведінки суміші всіх лантаноїдів на імпринтованих сорбентах.

4. Тверді екстрагенти – матеріали, створені для уникнення недоліків рідинної екстракції із збереженням її переваг, що являють собою інертні носії з нековалентно закріпленими лігандами, які мають високу ефективність у рідинноекстракційних методиках. Одною із таких речовин, які зарекомендували себе як селективні екстрагенти для лантаноїдів, що характеризуються високими коефіцієнтами розподілу, є *N,N,N',N'*-тетраоктилдіамід дигліколевої кислоти. Він має спорідненість до лантаноїдів та актиноїдів і був успішно застосований для їх виділення з високоактивних рідких радіоактивних відходів.
5. Закріплення на поверхні різних носіїв супрамолекул, зокрема каліксаренів, – ще один спосіб передорганізації поверхні для створення селективних сорбентів. Опубліковано порівняно небагато робіт, присвячених дослідженню таких сорбційних матеріалів для лантаноїдів. Розвиток цього напрямку ще тільки набирає оберті.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [109–121].

## РОЗДІЛ 2

### ІОН-ІМПРИНТОВАНІ КОПОЛІМЕРИ

#### ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬДИМЕТАКРИЛАУ ТА МЕТАКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ

В даному розділі описано синтез та дослідження властивостей імпринтованих кополімерів ЕГДМА та МАК. Дослідження проходило у два етапи: на першому синтезували дві пари полімерів зі ступенями зшивання 86,0 та 93,0 %<sub>мольн.</sub> за підходом «трепінг». Після вивчення їхніх сорбційних властивостей було оптимізовано умови синтезу, а також синтезовано та досліджено ще дві серії полімерів зі ступенями зшивання 70,0 та 60,0 %<sub>мольн.</sub> з реалізацією підходів «трепінг» та «хімічна іммобілізація». Зроблено висновки стосовно впливу умов синтезу, ступеня зшивання та природи ліганду на властивості отриманих сорбентів.

#### 2.1 Синтез матеріалів 12.1-12.4

Імпринтовані полімери, як правило, повинні мати доволі високі ступені зшивання (70-90 %), оскільки матриця полімеру має бути механічно стабільною та жорсткою для утримання сайтів розпізнавання [122]. Внесення великої частки зшиваючого агента у суміш мономерів при правильному підборі кількостей інших компонентів дозволяє отримати макропористі полімери [123]. Термін «макропористі» по відношенню до типу полімерів у даному випадку не несе в собі ніякої інформації про розмір пор і може використовуватись у тому ж значенні, що і термін «макросітчасті», тому що він визначає клас полімерів, які мають постійну добре розвинену порувату структуру навіть у сухому стані [124]. Для синтезу полімерів брали мольне співвідношення МАК:ЕГДМА=1:6, що дає ступінь зшивання 86,0 %<sub>мольн.</sub>, а також для другої серії полімерів з більшим ступенем зшивання зменшували кількість МАК у два рази, а ЕГДМА додавали стільки, щоб маса мономерів залишалася 3 г, що дає співвідношення 1:12,5 та ступінь зшивання 93,0 %<sub>мольн.</sub>. [109, 110]. Алізариновий червоний С (АЧС) було обрано як ліганд, оскільки він успішно застосовувався для

спектрофотометричного визначення рідкісноземельних елементів, тож може утворювати з ними міцні комплекси [125]. В літературі не надто багато надійних відомостей про склад комплексів АЧС з лантаноїдами та їхні константи дисоціації, але є інформація, що лантаноїди з АЧС утворюють комплекси 1:2 ( $\lg\beta_2$  (La) = 8,3 [126],  $\lg\beta_2$  (Gd) = 8,6,  $\lg\beta_2$  (Lu) = 9,2 [127]), причому АЧС координується у таутомерній формі 2,9-антрахінона через *peri*-гідроксикарбонільні групи [128]. Відштовхуючись від цього, іон-шаблон (Gd) та ліганд (АЧС) брали у мольному співвідношенні 1:2. Склад передполімеризаційних сумішей наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

### Склад передполімеризаційних сумішей для синтезу полімерів

Шифр полімеру	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, ммоль	АЧС, ммоль	МАК, ммоль	ЕГДМА, ммоль	Ступінь зшивання, % <sub>мольн.</sub>
12.1	0,29	0,59	2,35	14,1	86,0
12.2	–	0,59	2,35	14,1	
12.3	0,29	0,59	1,18	14,8	93,0
12.4	–	0,59	1,18	14,8	

## 2.2 Дослідження вимивання шаблону

Фінальним і дуже важливим етапом отримання імпринтованих полімерів є вилучення іона-шаблону після синтезу. Цей процес має бути швидким і при цьому важливо не застосовувати надто агресивних методів, щоб під час вимивання не зруйнувати сайти зв'язування [129]. Для вилучення гадолінію було досліджено розчин ЕДТА з концентрацією 0,003 моль/л та рН 6,5, так як відомо, що лантаноїди утворюють з ЕДТА міцні комплекси (рК утворення комплексу гадолінію з ЕДТА становить 16,70) за рН 6 і вище [4]. Також гадоліній вилучали розчинами хлоридної кислоти з концентраціями 0,01; 0,1 та 0,5 моль/л. Для цього брали наважку 0,25 г подрібненого, промитого водою та

висушеного полімеру 12.3, додавали до неї 100 мл промивного розчину і перемішували 10 хв. Потім суміш відстоювали та відділяли розчин методом декантації. Проводили 10-15 таких циклів. Концентрацію гадолінію у промивних розчинах вимірювали методом АЕС-ІЗП та обчислювали масову долю гадолінію, що вимився, як мг Gd на г сорбенту. Побудовані за цими даними криві зображені на рис. 2.1.

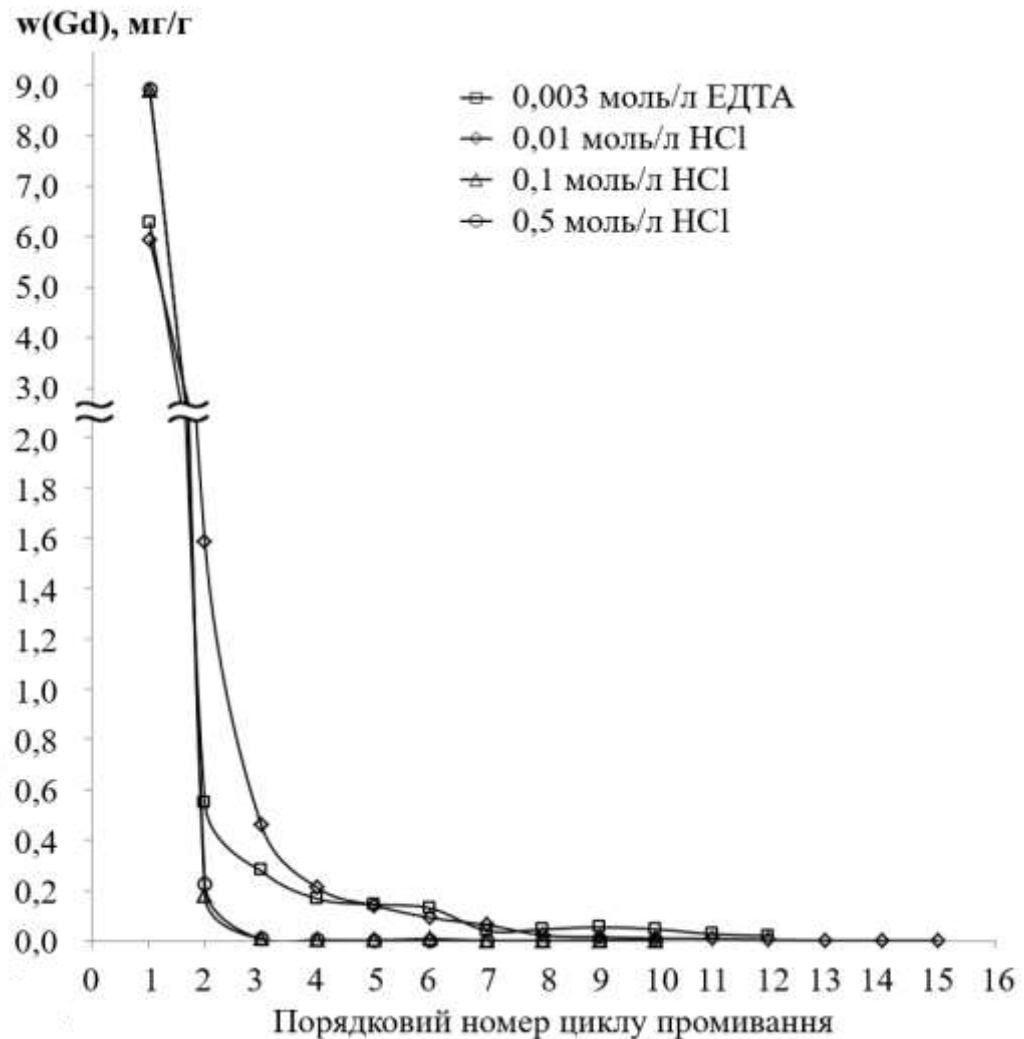


Рисунок 2.1. Кількість вимитого гадолінію на кожному циклі промивання.

Як видно з отриманих даних, найгірше гадоліній вимивається розчином ЕДТА – навіть після дванадцятого циклу у промивному розчині спостерігалася відчутна концентрація гадолінію. Сумарно за 12 циклів було вилучено 7,8 мг/г шаблона. Трохи кращий результат отримано з використанням розчину НСІ з концентрацією 0,01 моль/л – за 15 циклів було вилучено 8,5 мг/г гадолінію.

Найшвидше іон-шаблон вилучається більш концентрованими розчинами HCl – результати, отримані при вимиванні розчинами з концентрацією 0,1 та 0,5 моль/л практично однакові: за 10 циклів було вилучено відповідно 9,1 та 9,2 мг/г гадолінію, причому 99,8 та 99,9 % від цієї кількості вимивалося за перші три цикли. До того ж у промивних розчинах після десятого циклу концентрація гадолінію була або на межі, або нижче межі виявлення АЕС-ІЗП. Таким чином, вилучення гадолінію з комплексів з АЧС відбувається ефективніше за рахунок руйнування цих комплексів зниженням рН середовища, а не за рахунок реакції обміну з іншим лігандом. Як промивний розчин для подальших синтезів нами був обраний розчин HCl з концентрацією 0,1 моль/л.

Також для контролю повноти вилучення гадолінію був проаналізований його вміст у синтезованому матеріалі 12.3. Для цього наважку полімеру змочували невеликою кількістю сульфатної кислоти у кварцовому тиглі та повільно нагрівали на електричній плитці до повного обуглювання та припинення виділення пари  $H_2SO_4$ . Далі тигель поміщали у холодну муфельну шафу і поступово піднімали температуру до 800 °C та витримували при цій температурі до повного згоряння обуглених залишків. Отриману золу охолоджували, розчиняли у невеликій кількості нітратної кислоти та переводили у мірну колбу. Концентрацію гадолінію визначали методом АЕС-ІЗП. Таким чином було встановлено, що масова частка гадолінію у полімері 12.3 після синтезу становила 9,4 мг/г, тобто промиванням розчином HCl з концентрацією 0,1 моль/л вдалося вилучити 98 % шаблона. Такий ступінь очищення є цілком прийнятним, оскільки неповне вилучення шаблона після синтезу є одним з основних ускладнень як в молекулярному [130], так і в іонному імпринтингу [131]. Практично неможливо уникнути, щоб якась доля шаблона не «застрягла» у високозшитій полімерній матриці.

Слід відмітити, що не весь шаблон був інкорпорований у полімер 12.3, оскільки, відповідно до табл. 2.1, у передполімеризаційну суміш було введено приблизно 14 мг/г гадолінію, однак десь 30% було втрачено після промивання

полімеру після синтезу водою, тобто під час синтезу ця частина не брала участі у формування сайтів зв'язування і залишалася у фазі порогену.

## 2.3 Характеризація синтезованих матеріалів

### 2.3.1 Інфрачервоні спектри

На рис. 2.2 – 2.5 наведено інфрачервоні (ІЧ) спектри синтезованих полімерів.

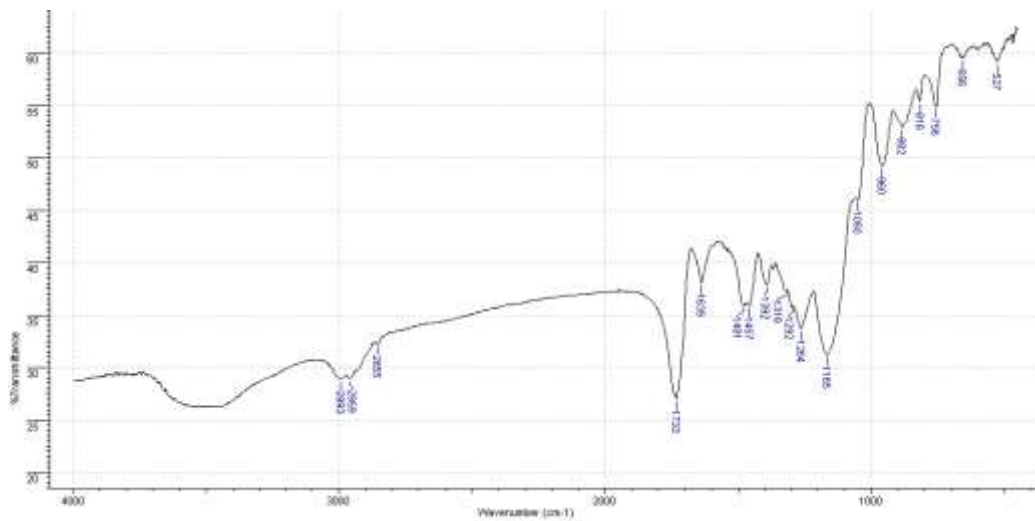


Рисунок 2.2. ІЧ-спектр полімеру 12.1.

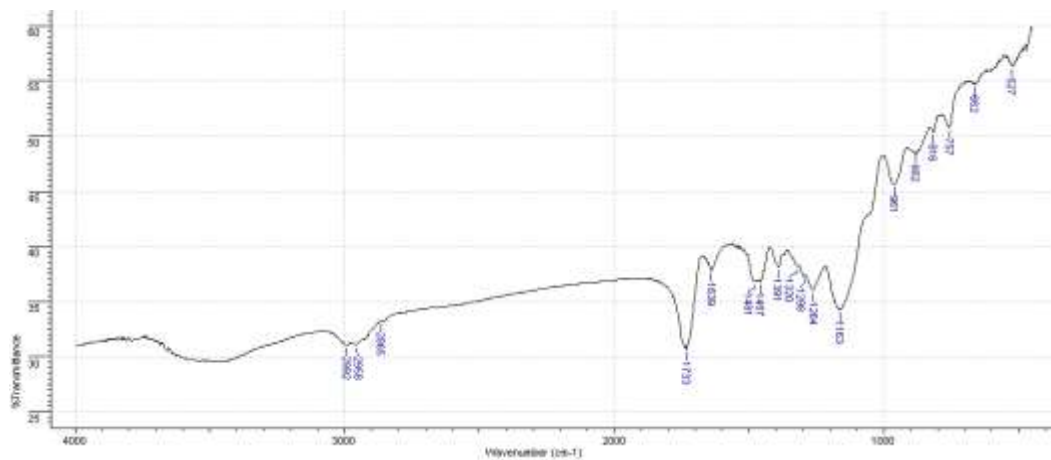


Рисунок 2.3. ІЧ-спектр полімеру 12.2.



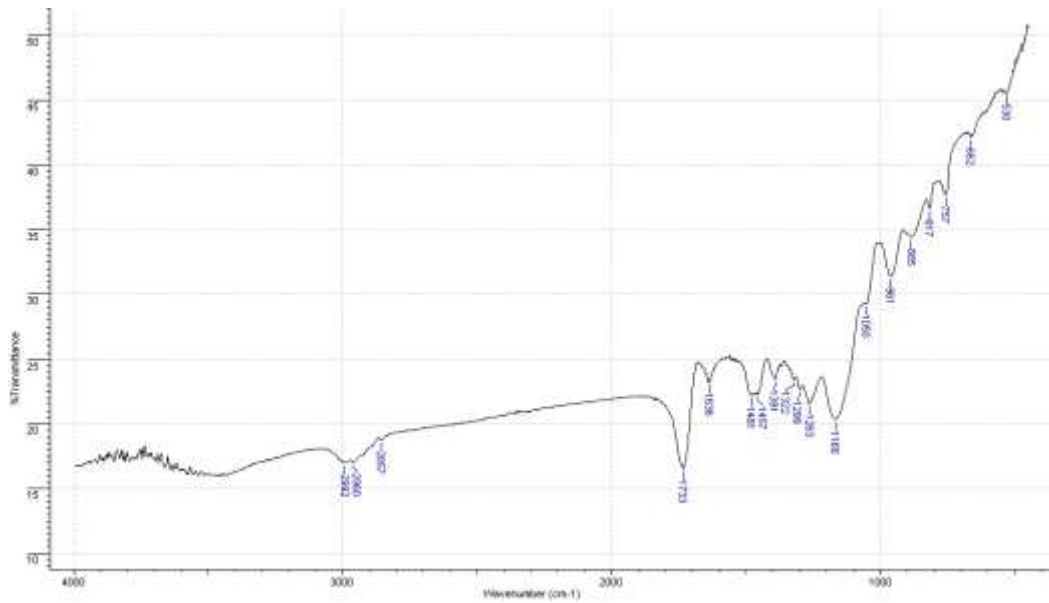


Рисунок 2.4. ІЧ-спектр полімеру 12.3.

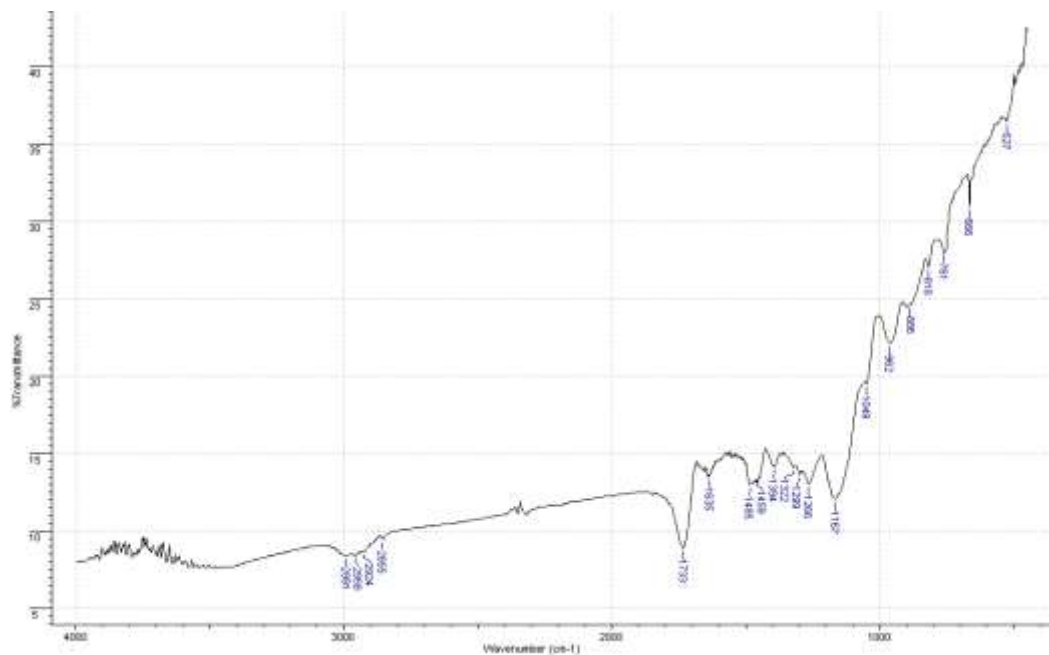


Рисунок 2.5. ІЧ-спектр полімеру 12.4.

Як і очікувалося, спектри усіх полімерів подібні між собою. Сильна смуга поглинання, що спостерігається приблизно на  $1700\text{ cm}^{-1}$  як на спектрах полімерів (рис. 2.2 – 2.5), так і на спектрах мономерів (рис. А.1 та А.2) може бути віднесена до валентних коливань зв'язку  $\text{C}=\text{O}$  в ефірах та кислотах. У діапазоні частот  $1500\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  наявна характерна група піків, що відноситься до деформаційних коливань зв'язку  $\text{C}-\text{H}$  в алканах.

На ІЧ-спектрі МАК (рис. А.1) слід відмітити дві інтенсивні смуги поглинання, одна з яких відповідає валентним коливанням зв'язку С=C ( $1635\text{ см}^{-1}$ ), а інша – позаплощинним деформаційним коливанням зв'язку С–Н біля подвійного С=C ( $948\text{ см}^{-1}$ ). Подібні піки можна знайти і на спектрі ЕГДМА, рис. А.2 ( $1638$  та  $944\text{ см}^{-1}$ ). Ці ж самі коливання спостерігаються і на спектрах полімерів біля  $1640$  та  $960\text{ см}^{-1}$ , але у полімерах, на відміну від мономерів, вони мають дуже низьку інтенсивність. Це вказує на високу конверсію мономерів у процесі синтезу і підтверджує успішне проходження полімеризації.

Також слід відмітити зникнення на спектрах полімерів смуги поглинання, що присутня на  $3106\text{ см}^{-1}$  на спектрі ЕГДМА (рис. А.2) і відноситься до валентних коливань зв'язку С–Н біля подвійного С=C. В той же час група смуг в діапазоні  $3000\text{-}2840\text{ см}^{-1}$ , що характерна для валентних коливань зв'язку С–Н в алканах, зберігається на спектрах полімерів.

### ***2.3.2 Морфологія поверхні***

Аналіз мікрофотографій полімерів (рис. 2.6) не виявив суттєвих структурних відмінностей між синтезованими матеріалами. Спостерігається шорстка шарувата морфологія поверхні, яка є більш щільною у полімерів з більшим ступенем зшивання (12.3 та 12.4).

### ***2.3.3 Питома площа поверхні полімерів***

Результати вимірювань питомої площі поверхні полімерів наведені в табл. 2.2.

Отримані результати демонструють, що полімери з більш високим ступенем зшивання 12.3 та 12.4 характеризуються більшою площею поверхні, а також більшу площу мають холості полімери 12.2 та 12.4 порівняно з імпринтованими 12.1 та 12.3. Отримані дані вкладаються в типовий діапазон значень площ поверхні імпринтованих полімерів, що складає  $100\text{-}400\text{ м}^2/\text{г}$  [35].

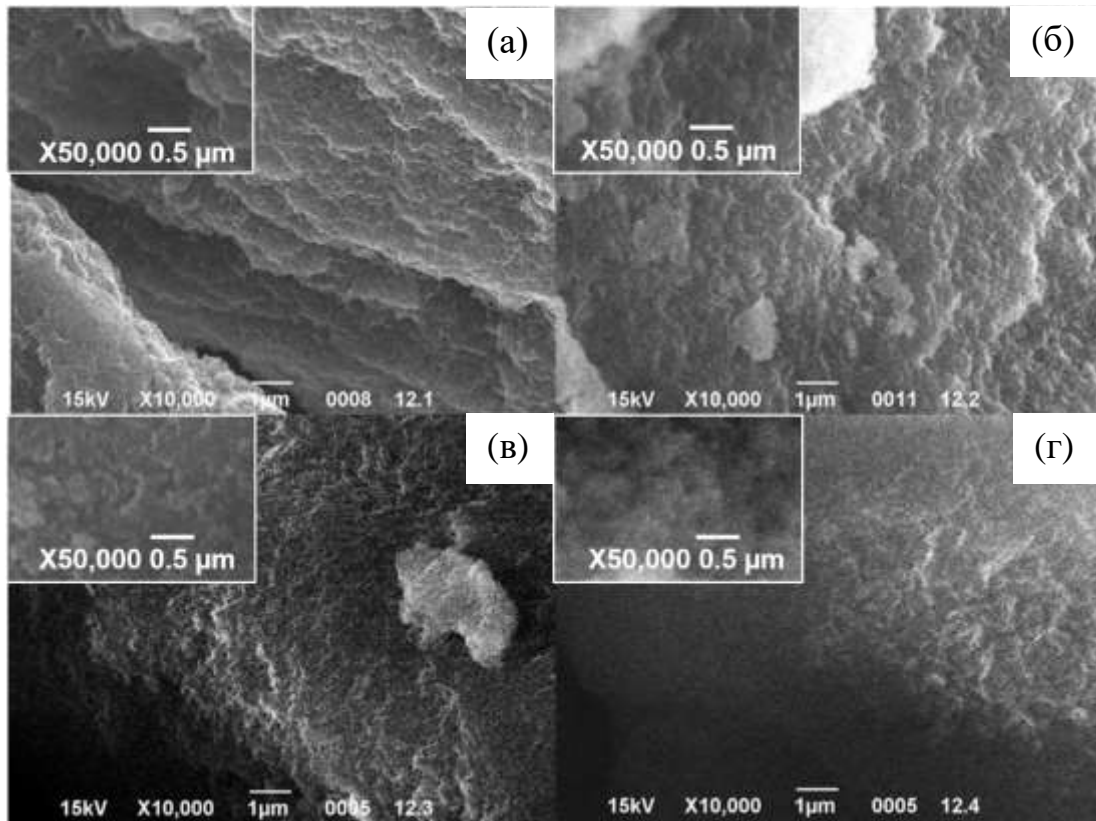


Рисунок 2.6. Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 12.1, (б) – 12.2, (в) – 12.3, (г) – 12.4. Сильніше збільшення у вставках.

Таблиця 2.2

#### Питома площа поверхні сорбентів

Шифр полімеру	$S_{\text{пл.}}, \text{ м}^2/\text{г}$
12.1	330
12.2	450
12.3	410
12.4	500

### 2.4 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 12.1-12.4 у статичному режимі

#### 2.4.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН

Для дослідження впливу рН на адсорбцію використовували розчин гадолінію з концентрацією 5,0 мг/л. На рис. 2.7 показана залежність ступеня

вилучення гадолінію від кислотності розчину парою полімерів 12.1 та 12.2 (імпринтований та холостий) зі ступенем зшивання 86,0 %<sub>мольн.</sub>.

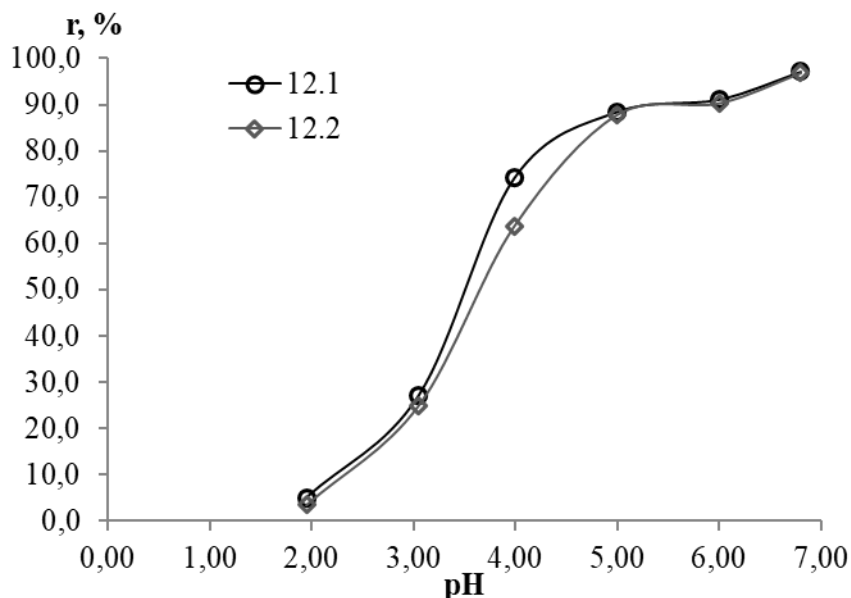


Рисунок 2.7. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами зі ступенем зшивання 86,0 %<sub>мольн.</sub>. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

Ступінь вилучення гадолінію дуже низька за рН 2, та монотонно зростає до рН 5, після чого виходить на плато. Ця залежність відображає зміну хелатуючої здатності поверхні полімеру зі зміною кислотності середовища: за низьких рН іони  $H^+$  конкурують з іонами  $Gd^{3+}$  за взаємодію з сайтами зв'язування, і всі поверхневі функціональні групи запроновані. З підвищенням рН ці групи починають дисоціювати, що створює сприятливі умови для зв'язування цільового іона.

Це легко підтвердити, якщо поглянути на графіки залежності часток різних ступенів дисоціації АЧС та МАК від рН, що зображені на рис. 2.8 та 2.9 (значення констант дисоціації для розрахунків взяті з [132]). З цих графіків видно, що за рН 4 ступені дисоціації цих кислот ще невеликі – 3% для АЧС та 20 % для МАК, тоді як за рН 6 АЧС та МАК вже дисоційовані на 74 та 96 % відповідно.

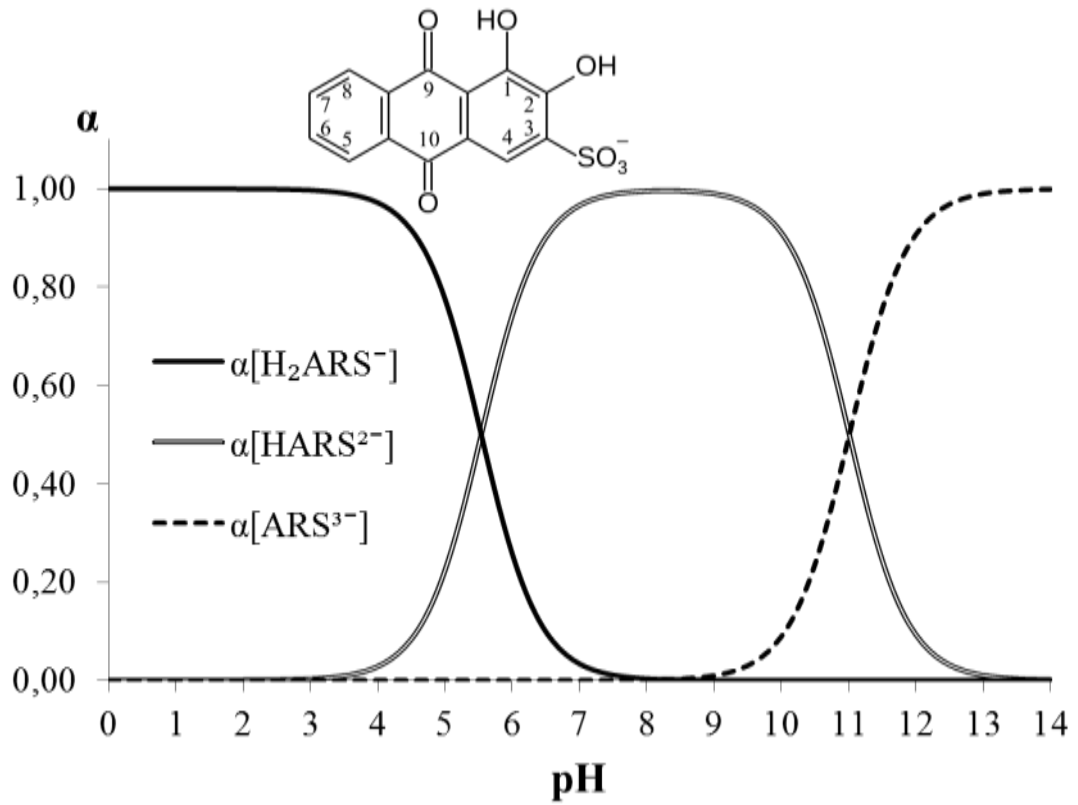


Рисунок 2.8. Области переважання різних форм АЧС у розчині в залежності від рН.

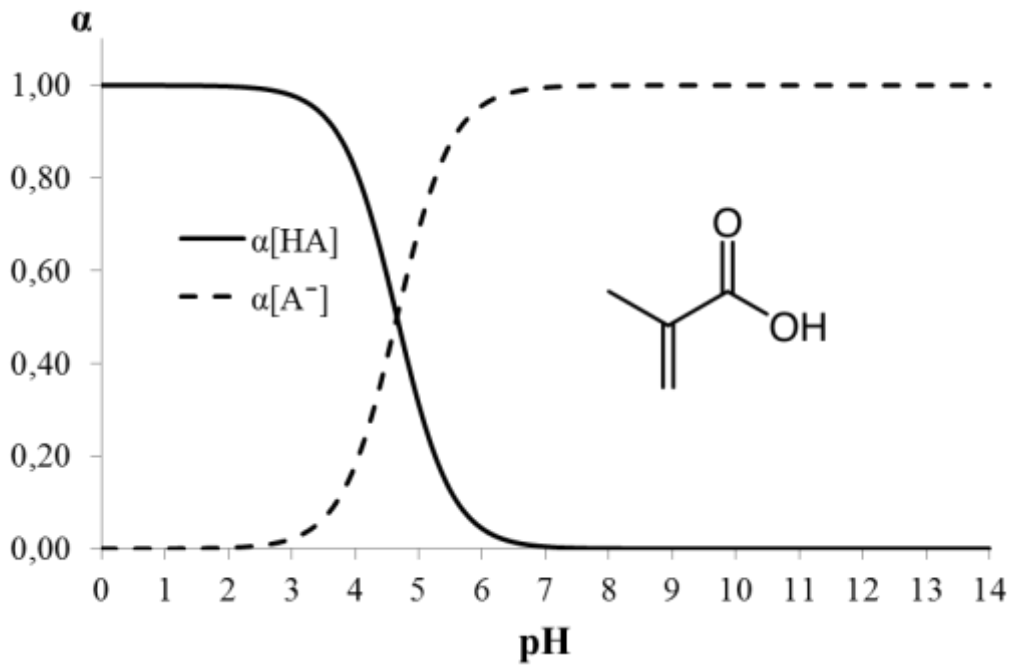


Рисунок 2.9. Области переважання різних форм МАК у розчині в залежності від рН.

Схожа картина залежності ступеня вилучення від кислотності розчину спостерігається і для полімерів 12.3 та 12.4 (імпринтований та холостий) зі ступенем зшивання 93,0 %<sub>мольн.</sub> (рис. 2.10). Таким чином значення рН 6 було обрано для подальших експериментів як оптимальна кислотність розчину для вилучення гадолінію.

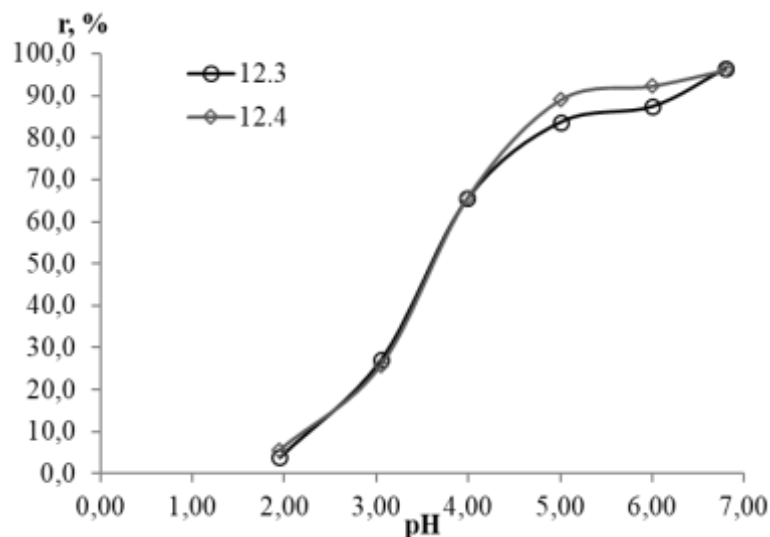


Рисунок 2.10. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами зі ступенем зшивання 93,0 %<sub>мольн.</sub>. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

#### 2.4.2 Кінетика адсорбції гадолінію

Для дослідження кінетики адсорбції використовували розчин гадолінію з концентрацією 140 мг/л з рН 6. Вплив часу контакту на адсорбцію гадолінію полімерами зі ступенем зшивання 93,0 %<sub>мольн.</sub> показано на рис. 2.11.

Отримані дані демонструють, що зв'язування цільових іонів як імпринтованими, так і холостими полімерами відбувається дуже швидко. Через це бракує даних на початковій ділянці кінетичної кривої – всі експериментальні точки лягли на плато. Тому ми вважаємо недоцільним намагатися описати отримані дані різними кінетичними моделями та робити якісь висновки стосовно кінетичних механізмів, задіяних при адсорбції гадолінію синтезованими полімерами.

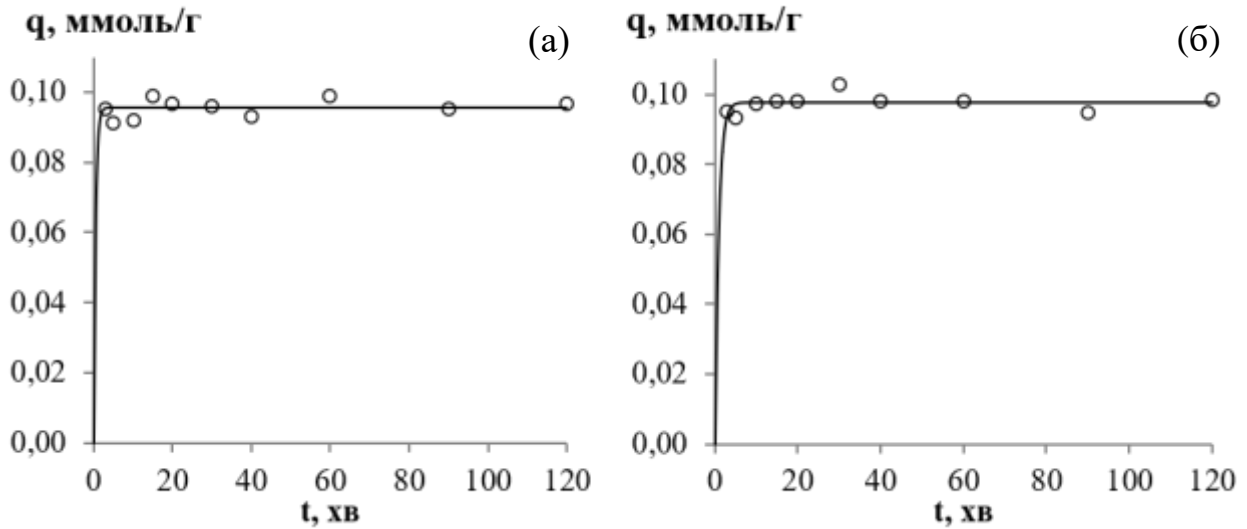


Рисунок 2.11. Кінетика адсорбції іонів гадолінію синтезованими сорбентами: (а) – 12.3, (б) – 12.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл.

### 2.4.3 Ізотерми адсорбції гадолінію

Підбір функції, що найкраще описує експериментальні дані, є необхідним кроком в аналізі ізотерми адсорбції для математичного описання сорбційної системи і пояснення отриманих результатів із застосуванням відповідних теоретичних припущень. Однак обране для описання рівняння ізотерми автоматично не дає жодної інформації щодо процесів взаємодії адсорбтиву з сорбентом, які вивчаються. Механістична інтерпретація рівняння може дати хибне уявлення про реакції, що проходять на границі розділення сорбенту та розчину.

Гетерогенність імпринтованих полімерів значно ускладнює описання сорбції на їхніх поверхнях – часто різні моделі, які у більшості є простими емпіричними рівняннями з обмеженою кількістю параметрів, дають однаково гарне описання одних і тих самих точок [133]. Оскільки на макроскопічному рівні відгук системи (різність концентрацій адсорбтиву у розчині до та після встановлення рівноваги) є суперпозицією внесків декількох типів взаємодій,

отримана крива являє собою деяку узагальнену ізотерму, що складається з множини елементарних ізотерм [134].

Тому ми вважаємо недоцільним перебирати всі існуючі моделі ізотерм адсорбції, а обмежитися двома найпростішими і найбільш вживаними рівняннями для описання цього явища – Ленгмюра та Фрейндліха.

Ізотерми адсорбції отримували, струшуючи наважки сорбентів з розчинами, у яких концентрацію гадолінію варіювали від 5,0 до 200 мг/л, а рН доводили до 6,0, протягом 1 години. Отримані дані з дослідження ізотерм адсорбції були проаналізовані обраними моделями за допомогою нелінійної апроксимації. В таблиці 2.3 наведені отримані параметри ізотерм, а також коефіцієнти кореляції. Аналізуючи ці коефіцієнти можна зробити висновок, що найкраще експериментальні точки описуються рівнянням ізотерми Фрейндліха.

Ізотерма Фрейндліха дуже широко застосовується, адже здатна описувати неідеальну адсорбцію як органічних, так і неорганічних сполук найрізноманітнішими сорбентами. Особливо добре апроксимуються дані, отримані для гетерогенних поверхонь [135].

Таблиця 2.3

**Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції**

Ізотерма	Параметри	Шифр сорбенту			
		12.1	12.2	12.3	12.4
Ленгмюра	$K_L$ , л/ммоль	32,5	17,1	13,7	83,5
	$q_{max}$ , ммоль/г	0,11	0,12	0,12	0,092
	$R^2$	0,757	0,716	0,776	0,869
Фрейндліха	$K_F$ , ммоль/г	0,11	0,12	0,12	0,10
	$n$	5,0	4,9	4,3	6,2
	$R^2$	0,938	0,945	0,918	0,887



Хоча ізотерма Фрейндліха не має фундаментальної термодинамічної основи і була запропонована як суто емпірична, вона має теоретичне обґрунтування, і її параметрам надають фізичний сенс:  $K_F$  характеризує сорбційну ємність, а  $n$  – це міра гетерогенності поверхні і, водночас, міцності адсорбції [136].

Отримані експериментальні точки ізотерм адсорбції для полімерів 12.1-12.4, апроксимовані ізотермою Фрейндліха, наведені на рис. 2.12. Деякий розкид даних, швидше за все, спричинений складною будовою поверхні сорбційних матеріалів з розмаїттям сайтів зв'язування.

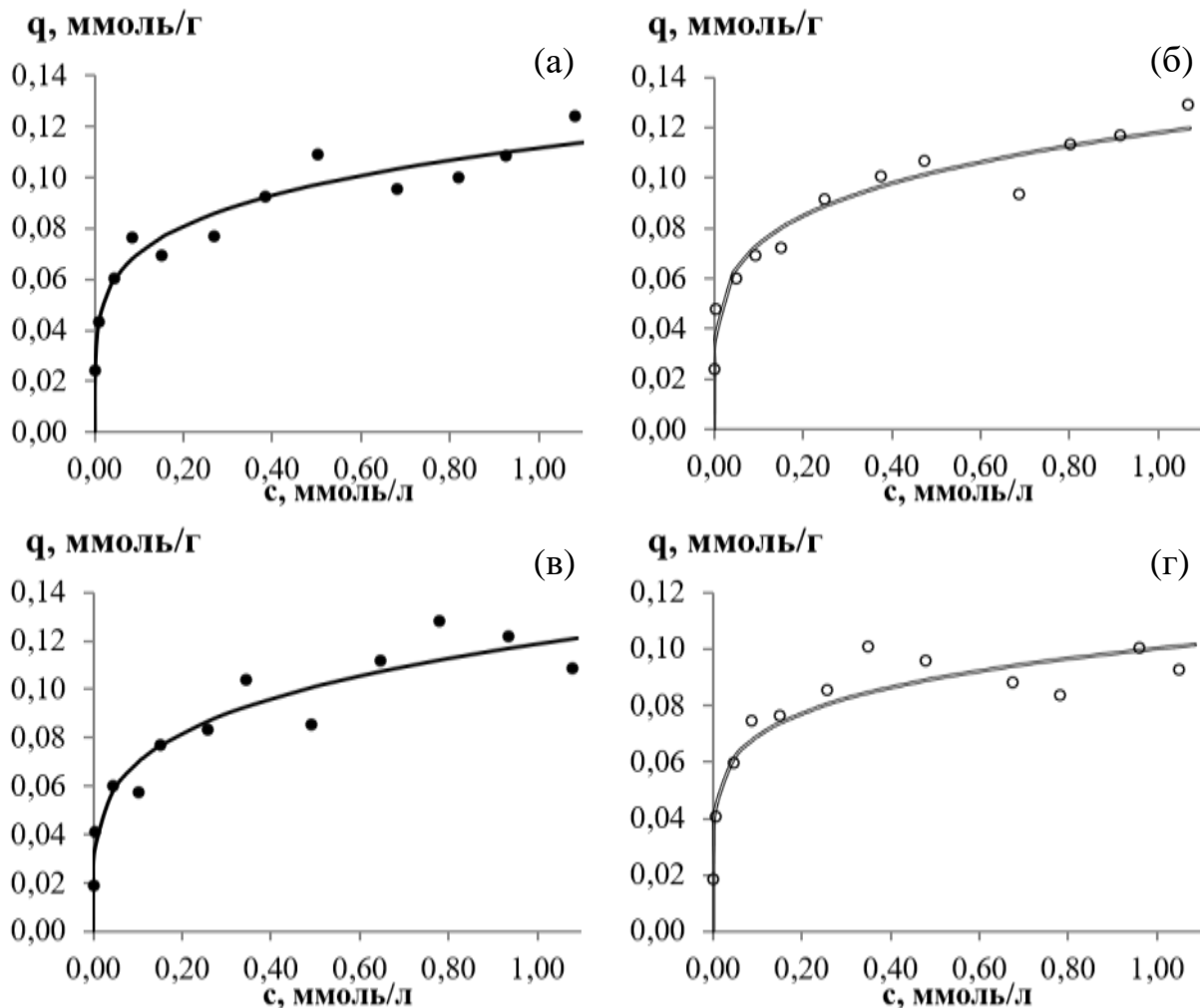


Рисунок 2.12. Ізотерми адсорбції полімерів: (а) – 12.1, (б) – 12.2, (в) – 12.3, (г) – 12.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл.

Ще один підхід до інтерпретації ізотерм адсорбції – класифікація Гільса. Це феноменологічне описання ділить ізотерми на чотири типи (S, L, H, C) і

базується на спостереженні форми кривої залежності рівноважної концентрації розчиненої речовини у субстраті від її рівноважної концентрації у контактному розчині. Ізотерми, наведені на рис 2.12, за класифікацією Гільса відносяться до L-типу. Гільс пояснює таку форму з точки зору енергії активації видалення адсорбованої частинки з поверхні сорбенту, яка у випадку ізотерми типу L не залежить від присутності інших адсорбованих частинок, тобто взаємодія між ними є незначною [137].

#### **2.4.4 Конкурентна адсорбція лантаноїдів та компонентів природних вод**

Для дослідження селективності отриманих сорбентів проводили сорбцію із двох сумішей металів: La, Ce, Eu, Gd, Lu (суміш №1, рН 6, вихідна концентрація кожного з металів 3,0 мг/л) та Gd, Al, Fe Cu, Zn, Sr, Na, K (суміш №2, рН 6, вихідна концентрація кожного з металів 10,0 мг/л). Наважка сорбенту становила 25 мг, об'єм аликвоти розчину – 20 мл, час контакту – 1 год. Отримані коефіцієнти розподілу та відповідні імпринтинг-фактори наведені в табл. 2.4.

*Таблиця 2.4*

#### **Коефіцієнти розподілу та імпринтинг-фактори різних іонів на синтезованих сорбентах**

Іон металу	D(12.1), мл/г	D(12.2), мл/г	IF(12.1/12.2)	D(12.3), мл/г	D(12.4), мл/г	IF(12.3/12.4)
Суміш №1						
La(III)	180	110	1,6	150	190	0,79
Ce(III)	240	160	1,5	200	260	0,77
Eu(III)	360	280	1,3	190	390	0,49
Gd(III)	330	260	1,3	250	360	0,69
Lu(III)	390	310	1,3	310	380	0,82

## Продовження таблиці 2.4

Суміш №2						
Gd(III)	990	1080	0,92	720	720	1,0
Al(III)	2700	1700	1,6	1290	1250	1,0
Fe(III)	2100	1210	1,7	1140	1100	1,0
Cu(II)	350	310	1,1	280	290	0,97
Zn(II)	42	33	1,3	39	35	1,1
Sr(II)	18	17	1,1	18	16	1,1
Na(I)	<0,5	<0,5	–	<0,5	<0,5	–
K(I)	<0,5	<0,5	–	<0,5	<0,5	–

Аналізуючи дані, отримані для суміші №1, можна відмітити, що у випадку полімерів 12.1 та 12.2 зі ступенем зшивання 86,0 %<sub>мольн.</sub>  $IF > 1$ , тобто коефіцієнти розподілу досліджуваних лантаноїдів для імпринтованого полімеру 12.1 більші, ніж для холостого 12.2, тоді як у парі 12.3 та 12.4 зі ступенем зшивання 93,0 %<sub>мольн.</sub> спостерігається зворотна картина, причому коефіцієнти розподілу для полімеру 12.4 навіть дещо вищі, ніж для 12.1 [116]. Це вказує на проявлення імпринтинг-ефекту у першій парі і відсутність його у другій, що суперечить загальній тенденції покращення розпізнавання імпринтованих полімерів із зростанням ступеня зшивання [123]. Інверсію імпринтинг-ефекту у парі 12.3 та 12.4 можна пояснити тим, що передполімеризаційний комплекс руйнується під час бурхливої реакції полімеризації, оскільки при великих кількостях зшиваючого агента полімерний каркас стає надто жорстким внаслідок не тільки зшивання ланцюгів, а і їх неконтрольованого розгалуження за рахунок передачі ланцюга, і сайти зв'язування, що формуються, втрачають свою конформаційну цілісність. Ще однією причиною такої поведінки може бути те, що сайти зв'язування у високозшитому полімері локалізовані у недоступних областях полімерної матриці, але така версія здається менш імовірною, оскільки більшість шаблону може бути вилучена з полімеру, тож ці сайти повинні бути відкритими для повторного зв'язування [138]. У такій

ситуації зрозуміло, що холостий полімер, у якому функціональні групи розподілені рівномірно, демонструє вищі коефіцієнти розподілу за рахунок внеску неспецифічних взаємодій, ніж полімер, у якого функціональні групи були сгрупповані, але не утворили порожнини зв'язування [139].

Також для всіх сорбентів спостерігається тенденція зростання коефіцієнтів розподілу із зростанням порядкового номера лантаноїда. Це можна пояснити з точки зору зменшення іонного радіуса лантаноїдів внаслідок лантаноїдного стиснення, що, в свою чергу, призводить до посилення електростатичних взаємодій. До того ж, чим менший іон, тим менші стеричні утруднення він зустрічає при потраплянні у пори полімеру.

У випадку суміші №2 найбільші коефіцієнти розподілу були отримані для Al, Fe та Gd, тож можна було б говорити про спорідненість полімерів саме до трьохзарядних іонів порівняно з двозарядними. Однак за рН 6 алюміній та залізо у розчині частково гідролізовані, що ускладнює сорбцію з таких сумішей – гідросокомплекси, концентруючись у приповерхневому шарі полімерів, можуть виділятися в окрему фазу гідроксидів, блокуючи поверхню та модифікуючи її властивості, тому імпринтинг-ефекту для гадолінію у першій парі полімерів уже не спостерігається. Однозарядні іони не зв'язуються синтезованими сорбентами.

Хоча для полімерів зі ступенем зшивання 86,0 %<sub>мольн.</sub> і проявляється імпринтинг-ефект, однак вони не мають селективності до іона-шаблону. Звичайно, досягти селективності у випадку ІІІв значно складніше, ніж молекулярно імпринтованих: тоді як молекулярно імпринтовані полімери, частіше за все маючи у своєму складі класичні функціональні мономерні, взаємодіють з шаблоном з утворенням водневих або Ван-дер-ваальсових зв'язків, і молекулярний відбиток у полімері являє собою порожнину, комплементарну шаблону за розміром, формою та розташуванням функціональних груп відповідно до шаблону, у випадку ІІІв більш важливу роль відіграє саме ліганд, оскільки іон металу утворює зв'язки за рахунок незаповнених електронних орбіталей і не характеризується якоюсь

специфічною геометрією, а лантаноїди, до того ж, дуже подібні за своїми розмірами та хімічними властивостями. Як правило, хелатуюча здатність ліганду є основним фактором, що визначає процес розпізнавання у полімері [18].

## 2.5 Синтез матеріалів 13.1-13.4, 14.1-14.4

З огляду на отримані результати наступним етапом роботи було отримання полімерів з меншим ступенем зшивання для подальшого дослідження впливу складу полімеру на його сорбційні властивості. Для оптимізації умов синтезу у реакційні посудини перед запечатуванням поміщали магнітні якорці та встановлювали водяну баню на магнітну мішалку. Таким чином, на початковому етапі полімеризації до утворення полімерного моноліту реакційна суміш інтенсивно перемішувалася для більш рівномірного розподілення первинних радикалів і зросту полімерних ланцюгів у всьому об'ємі розчину. Також нашою метою було дослідити вплив ліганду на властивості зв'язування синтезованих матеріалів. Встановлено, що підхід «хімічної іммобілізації» у багатьох випадках дозволяє отримати імпринтовані полімери з кращими властивостями, ніж полімери, отримані з використанням підходу «трепінг» [18]. Однак перший спосіб часто є надто ресурсомістким, оскільки достатньо складний синтез та/або функціоналізація обраної молекули потребує багато часу, вартісних реактивів та додаткових експериментів. І хоча, як уже зазначалося, в іонному імпринтингу, на відміну від молекулярного, підвищені вимоги до ліганду, через що підхід «хімічної іммобілізації» з комерційно доступними вінільованими реагентами практично не застосовується [18], нами було вирішено паралельно синтезувати полімери без додавання АЧС, в яких би лігандом була лише МАК. Ще одним із заходів, які направлені на збільшення кількості сайтів розпізнавання в імпринтованих полімерах, є додавання надлишку шаблону у суміш мономерів, щоб, відповідно до принципу Ле Шательє, попередити можливу часткову дисоціацію передполімеризаційного комплексу [35]. Тож нами було синтезовано ряд

полімерів зі ступенями зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub> та 70,0 %<sub>мольн.</sub> [111, 112] із введенням чотирикратного надлишку іона-шаблону по відношенню до кількості ліганду порівняно з попереднім синтезом, склад яких наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5

### Склад передполімеризаційних сумішей для синтезу полімерів

Шифр полімеру	Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O, ммоль	АЧС, ммоль	МАК, ммоль	ЕГДМА, ммоль	Ступінь зшивання, % <sub>мольн.</sub>
13.1	1,2	0,58	3,4	13,7	80,0
13.2	–	0,58	3,4	13,7	
13.3	1,2	–	3,4	13,7	
13.4	–	–	3,4	13,7	
14.1	1,2	0,58	5,5	12,8	70,0
14.2	–	0,58	5,5	12,8	
14.3	1,2	–	5,5	12,8	
14.4	–	–	5,5	12,8	

## 2.6 Характеризація синтезованих полімерів

### 2.6.1 Інфрачервоні спектри

На рис. 2.13 – 2.20 наведено ІЧ-спектри синтезованих полімерів.

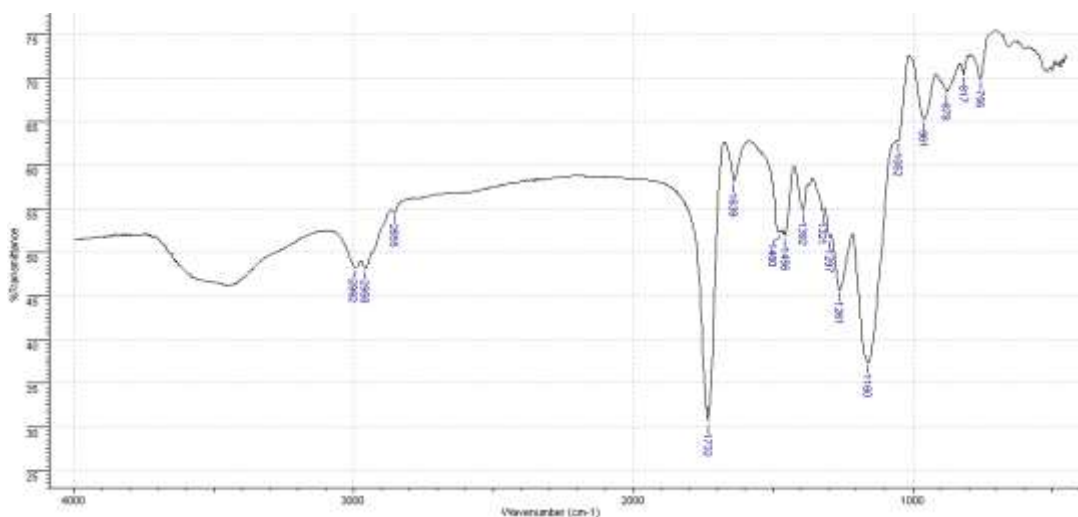


Рисунок 2.13. ІЧ-спектр полімеру 13.1.

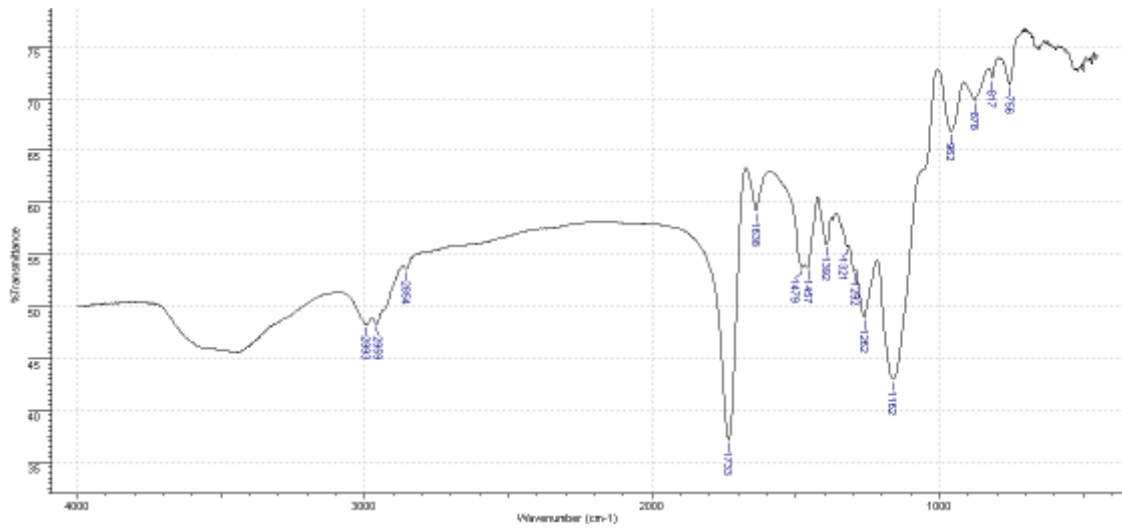


Рисунок 2.14. ІЧ-спектр полімеру 13.2.

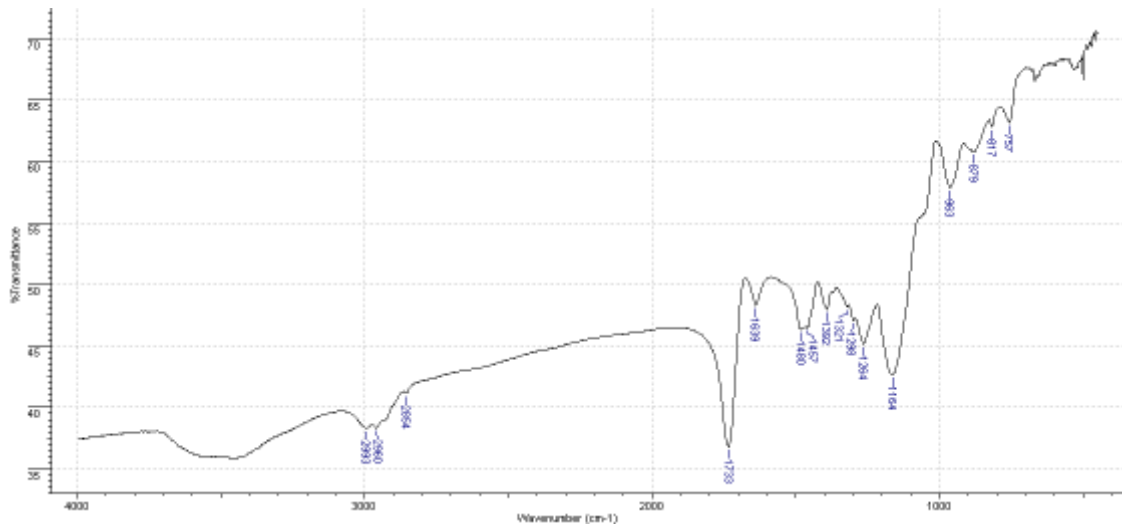


Рисунок 2.15. ІЧ-спектр полімеру 13.3.

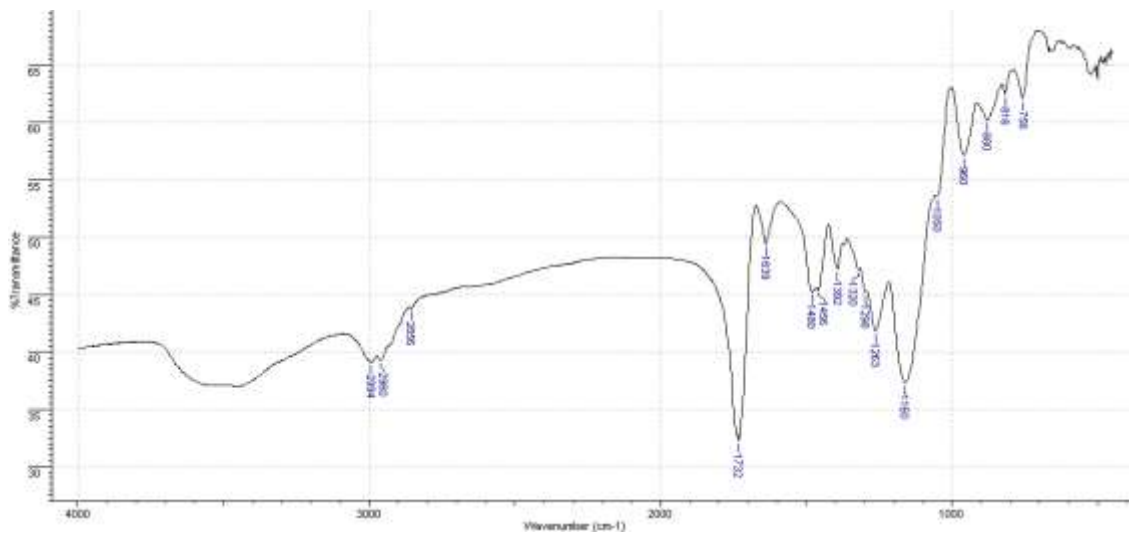


Рисунок 2.16. ІЧ-спектр полімеру 13.4.

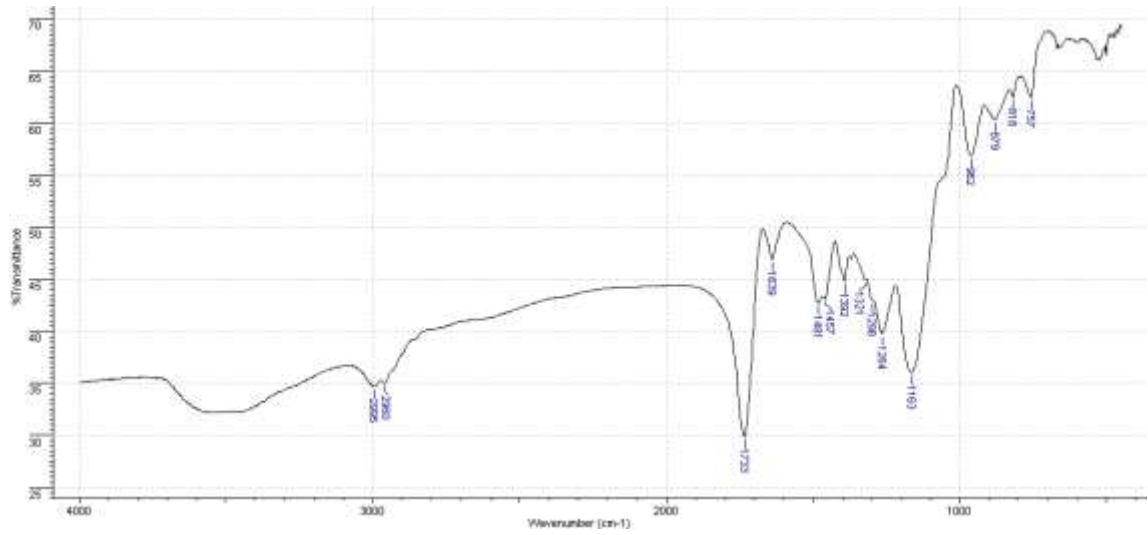


Рисунок 2.17. ІЧ-спектр полімеру 14.1.

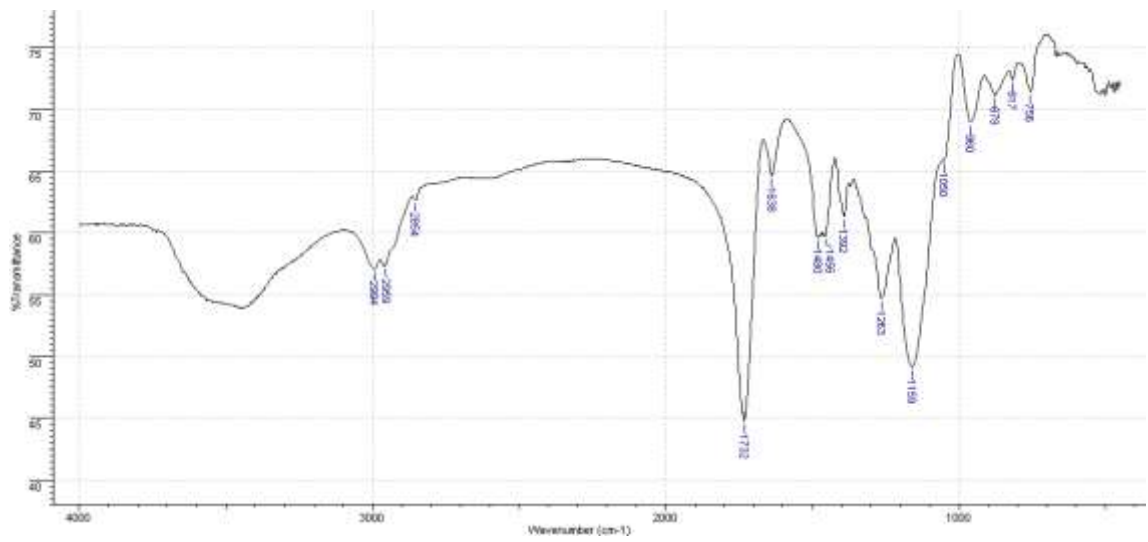


Рисунок 2.18. ІЧ-спектр полімеру 14.2.

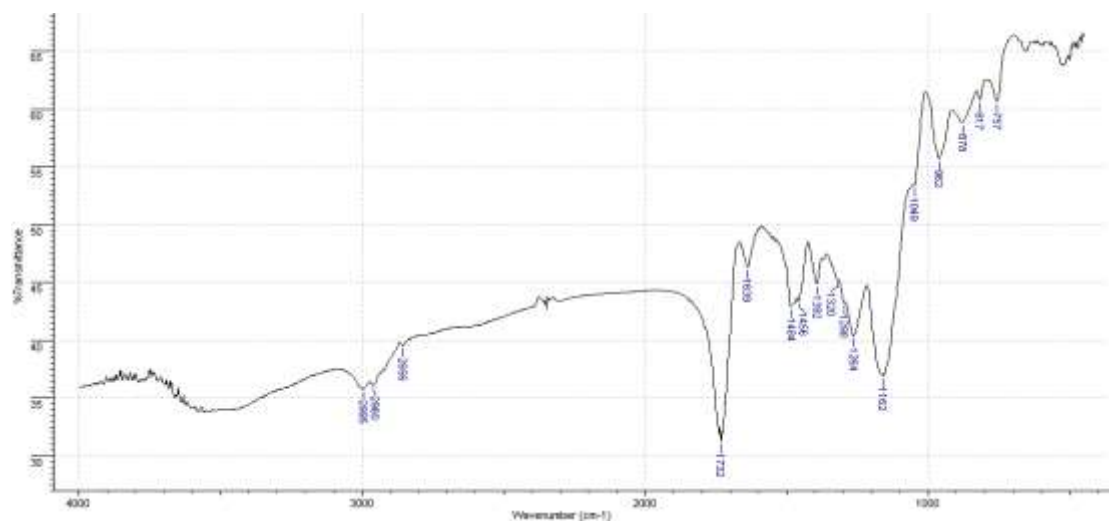


Рисунок 2.19. ІЧ-спектр полімеру 14.3.



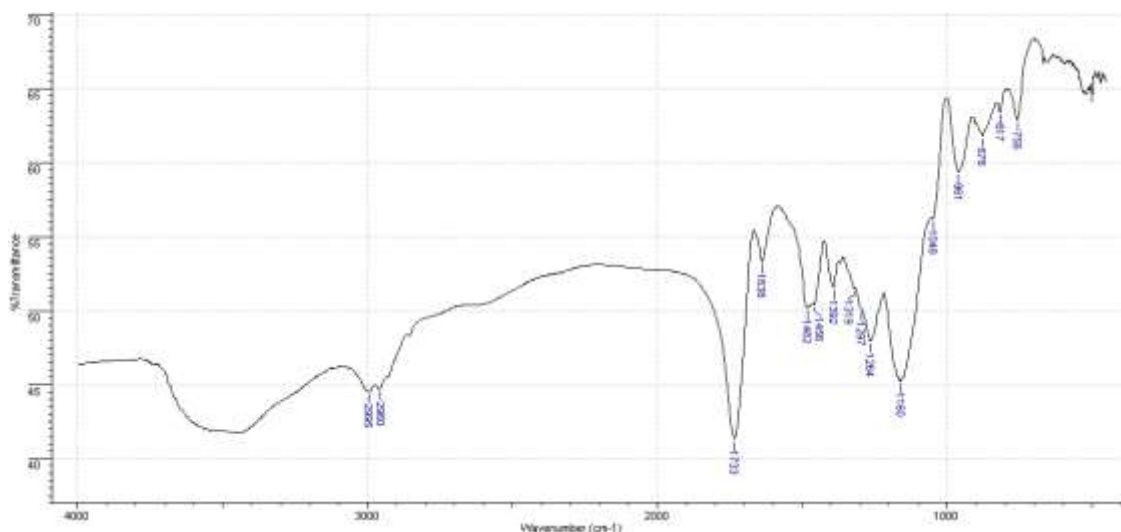


Рисунок 2.20. ІЧ-спектр полімеру 14.4.

Як бачимо, отримані спектри нових полімерів ідентичні попереднім. Знову можна констатувати успішну полімеризацію за суттєвим зменшенням інтенсивності смуг валентних коливань зв'язку  $C=C$  ( $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ ) та позаплощинних деформаційних коливань зв'язку  $C-H$  біля подвійного  $C=C$  ( $\sim 960\text{ cm}^{-1}$ ), а також зникненням на спектрах полімерів смуги валентних коливань зв'язку  $C-H$  біля подвійного  $C=C$  ( $3106\text{ cm}^{-1}$ ).

Ще одним підтвердженням високої конверсії мономерів є те, що дві смуги поглинання, наявні на спектрі ЕГДМА на  $1296$  та  $1156\text{ cm}^{-1}$  (рис. А.2) та віднесені до валентних коливань зв'язку  $-C(=O)-O$  в ефірах  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот, зникають на спектрах полімерів. Натомість, на спектрах полімерів з'являється одна смуга цього зв'язку біля  $1170\text{ cm}^{-1}$ , що характерно для естерів аліфатичних кислот.

Також слід звернути увагу, що спектральна картина в діапазоні  $3300-2500\text{ cm}^{-1}$  для МАК (рис. А.1), що відповідає валентним коливанням групи  $O-H$  у димері цієї кислоти, не відтворюється на спектрах полімерів. Натомість спостерігаємо класичну групу смуг валентних коливань зв'язку  $C-H$  в алканах в діапазоні  $3000-2840\text{ cm}^{-1}$ . Це підтверджує, що у процесі синтезу молекули МАК розподілилися у матриці полімеру, і водневий зв'язок у димерах був розірваний.

### ***2.6.2 Морфологія поверхні полімерів***

Як видно на мікрофотографіях отриманих частинок (рис. 2.21, 2.22), їхня морфологія мало чим відрізняється від морфології полімерів 12.1-12.4 (рис. 2.6) – вони також характеризуються розвиненою шорсткою поверхнею.

### ***2.6.3 Питома площа поверхні полімерів***

Отримані значення питомої площі поверхні синтезованих полімерів наведені в табл. 2.6. Вони також вкладаються в типовий діапазон 100-400 м<sup>2</sup>/г [35].

Порівнюючи ці дані з даними табл. 2.2, можна помітити зберігання тенденції зниження питомої площі поверхні 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 нам вдалося отримати саме макропористу полімерну структуру синтезованих матеріалів, що ми і ставили на меті. Так само для полімерів 13.1-13.2, 14.1-14.2, отриманих за підходом «трепінг», як і для полімерів 12.1-12.4, більшою площею поверхні характеризуються холості полімери. Така закономірність може бути слідством саме передорганізації системи у випадку імпринтованих полімерів. У холостому матеріалі полімеризація відбувається спонтанно, функціональний і зшиваючий мономері змішані рівномірно і сольватовані порогеном, тоді як в імпринтованому моноліті полімерні ланцюги зростають навколо «кластерів» передполімеризаційних комплексів, які мають найвищу спорідненість до порогену, тому на периферії таких утворень формування пор менш вірогідно. Однак, чим нижче ступінь зшивання, тим менш значною є ця різниця, так як у полімерній структурі з'являється все більше функціонального мономера і вона стає більш гнучкою.

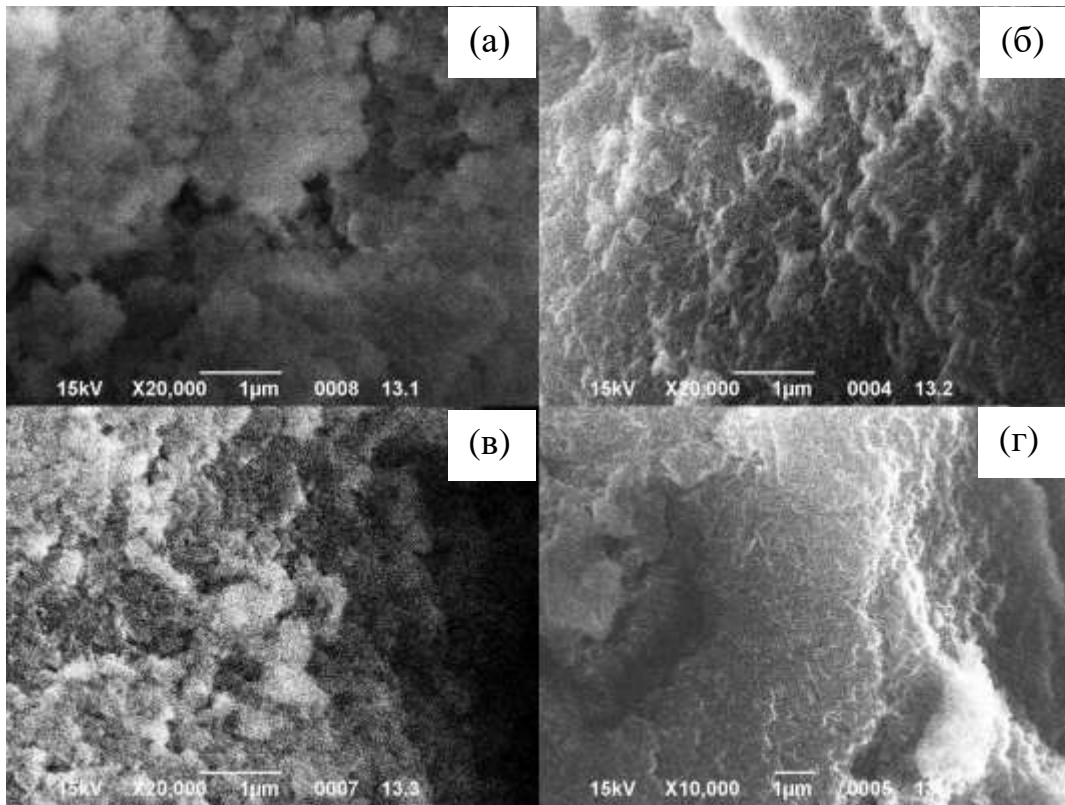


Рисунок 2.21. Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 13.1, (б) – 13.2, (в) – 13.3, (г) – 13.4.

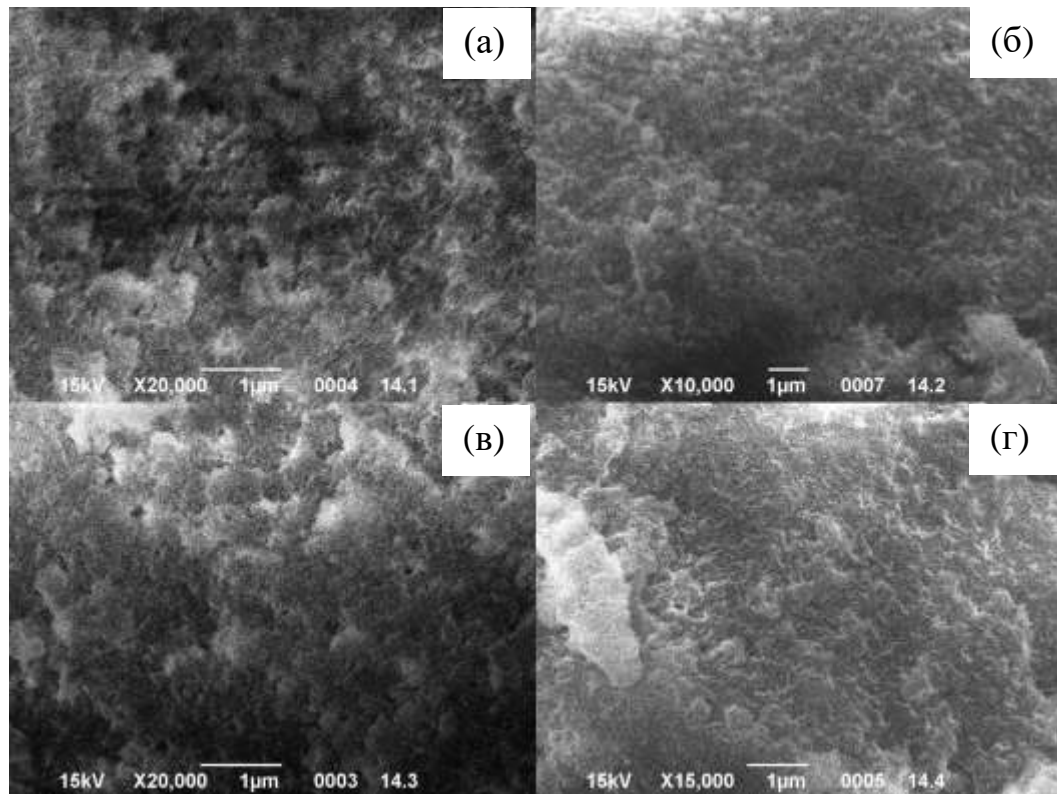


Рисунок 2.22 Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 14.1, (б) – 14.2, (в) – 14.3, (г) – 14.4.

**Питома площа поверхні сорбентів**

Шифр полімеру	$S_{nut}$ , м <sup>2</sup> /г
13.1	203
13.2	273
13.3	350
13.4	262
14.1	145
14.2	160
14.3	189
14.4	160

Форма ізотерм адсорбції азоту, які наведені на рис. Б.1 – Б.8, відноситься до типу IV [140], що передбачає мезопористу структуру частинок. Перегин на ізотермах біля  $p/p_0 = 0,8$  відмічає стадію, на якій закінчується мономолекулярний шар та починається багат шарова адсорбція. Наявність петлі гістерезису пов'язана з капілярною конденсацією, що відбувається у мезопорах. Що стосується форми самої петлі, її можна приписати до типу НЗ [140]. Такий тип зазвичай спостерігається, якщо досліджуваний матеріал являє собою агрегати пластинчастих частинок з порами у формі щілин. Аналіз розподілу пор за розміром також підтвердив, що матеріали є мезопористими.

## **2.7 Дослідження сорбційних властивостей полімерів 13.1-13.4, 14.1-14.4 у статичному режимі**

### **2.7.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН розчину**

На рис. 2.23 і 2.24 показана залежність ступеня вилучення гадолінію від кислотності розчину синтезованими парами полімерів. Вихідна концентрація гадолінію у розчині для дослідження впливу рН на адсорбцію становила 10,0 мг/л.

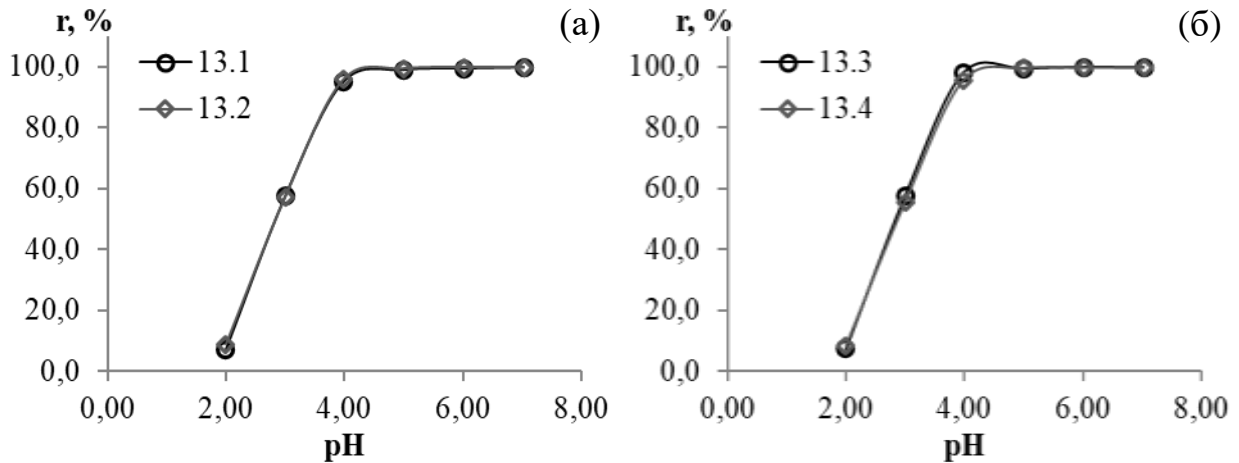


Рисунок 2.23. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами зі ступенем зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub>, отриманими за підходом «трепінг» (а) та «хімічної іммобілізації» (б). Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

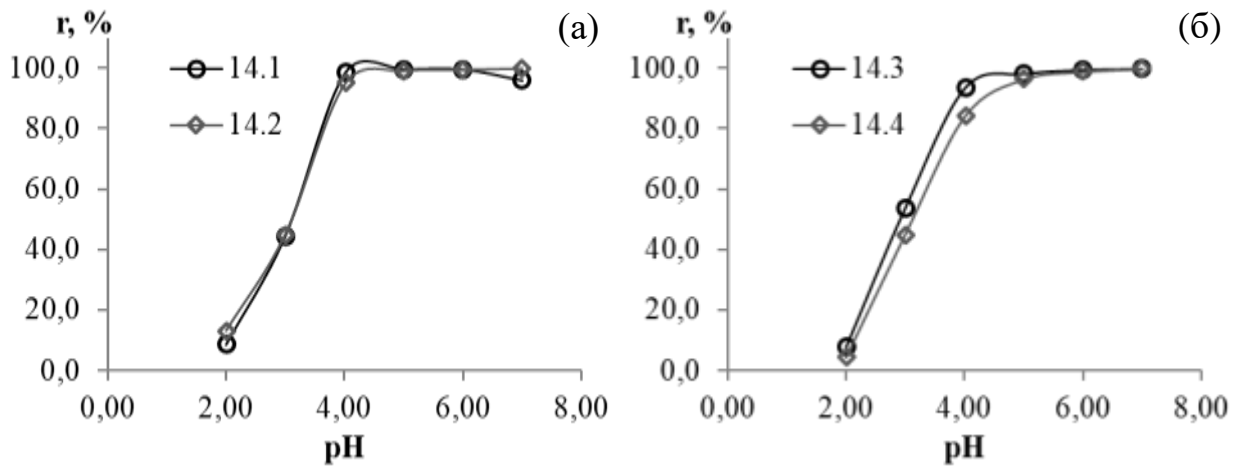


Рисунок 2.24. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами зі ступенем зшивання 70,0 %<sub>мольн.</sub>, отриманими за підходом «трепінг» (а) та «хімічної іммобілізації» (б). Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

Загалом хід кривих цих залежностей повторює отримані раніше та зображені на рис. 2.7 та 2.10, що цілком зрозуміло, оскільки відбувається взаємодія тих самих функціональних груп. Більш різке зростання ступенів вилучення пояснюється збільшенням ємності нових сорбентів, оскільки величина ступеня вилучення напряму залежить від вихідної концентрації.

### 2.7.2 Ізотерми адсорбції гадолінію

Ізотерми адсорбції отримували, проводячи сорбцію гадолінію з розчинів з вихідною концентрацією від 10,0 до 160 мг/л та з рН 6. Як і в попередньому випадку, отримані дані з дослідження ізотерм адсорбції були проаналізовані моделями ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної апроксимації. В таблиці 2.7 наведені отримані параметри ізотерм, а також коефіцієнти кореляції. Аналогічно попередньо синтезованим полімерам, ізотерми адсорбції краще описуються моделлю Фрейндліха, що вказує на енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів. Відповідні графіки наведені на рис. 2.25, 2.26.

Таблиця 2.7

#### Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

Ізотерма	Параметри	Шифр сорбенту							
		13.1	13.2	13.3	13.4	14.1	14.2	14.3	14.4
Ленгмюра	$K_L$ , л/ммоль	105	200	9,4	130	250	12,0	22,5	4,2
	$q_{max}$ , ммоль/г	0,20	0,18	0,29	0,19	0,21	0,33	0,32	0,48
	$R^2$	0,660	0,555	0,595	0,813	0,699	0,745	0,692	0,758
Фрейндліха	$K_F$ , ммоль/г	0,25	0,23	0,29	0,24	0,28	0,34	0,38	0,40
	$n$	5,0	5,6	3,5	5,1	4,8	3,7	3,5	2,7
	$R^2$	0,953	0,857	0,856	0,980	0,897	0,965	0,878	0,881

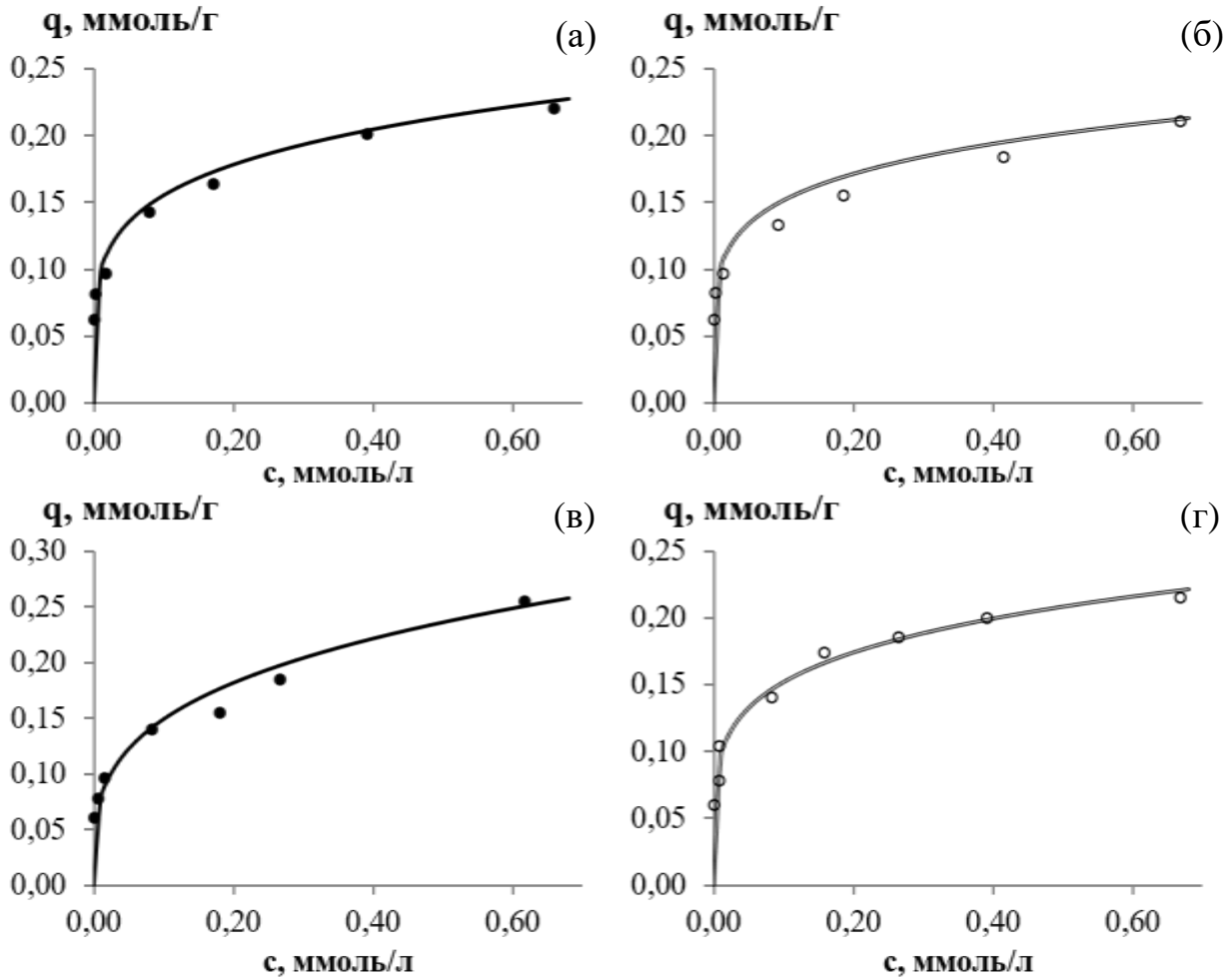


Рисунок 2.25. Ізотерми адсорбції іонів гадолінію полімерами: (а) – 13.1, (б) – 13.2, (в) – 13.3, (г) – 13.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

Аналізуючи значення максимальної сорбційної ємності  $K_F$  полімерів, слід відмітити збільшення цієї величини для полімерів 13.1-13.4 і 14.1-14.4 порівняно з полімерами 12.1-12.4. Це можна пов'язати як зі зменшенням щільності полімерної матриці внаслідок зниження ступеня зшивання, що робить функціональні групи більш доступними, так і з оптимізацією умов синтезу, внаслідок чого функціональні групи розподілені в полімері більш рівномірно.

Цими ж факторами можна пояснити більш крутий нахил початкової ділянки наведених ізотерм, що, на відміну від ізотерм для полімерів 12.1-12.4

(рис. 2.12), наближає їх до Н-типу [137]. Такі ізотерми спостерігаються у випадку високої спорідненості сорбенту до адсорбтиву.

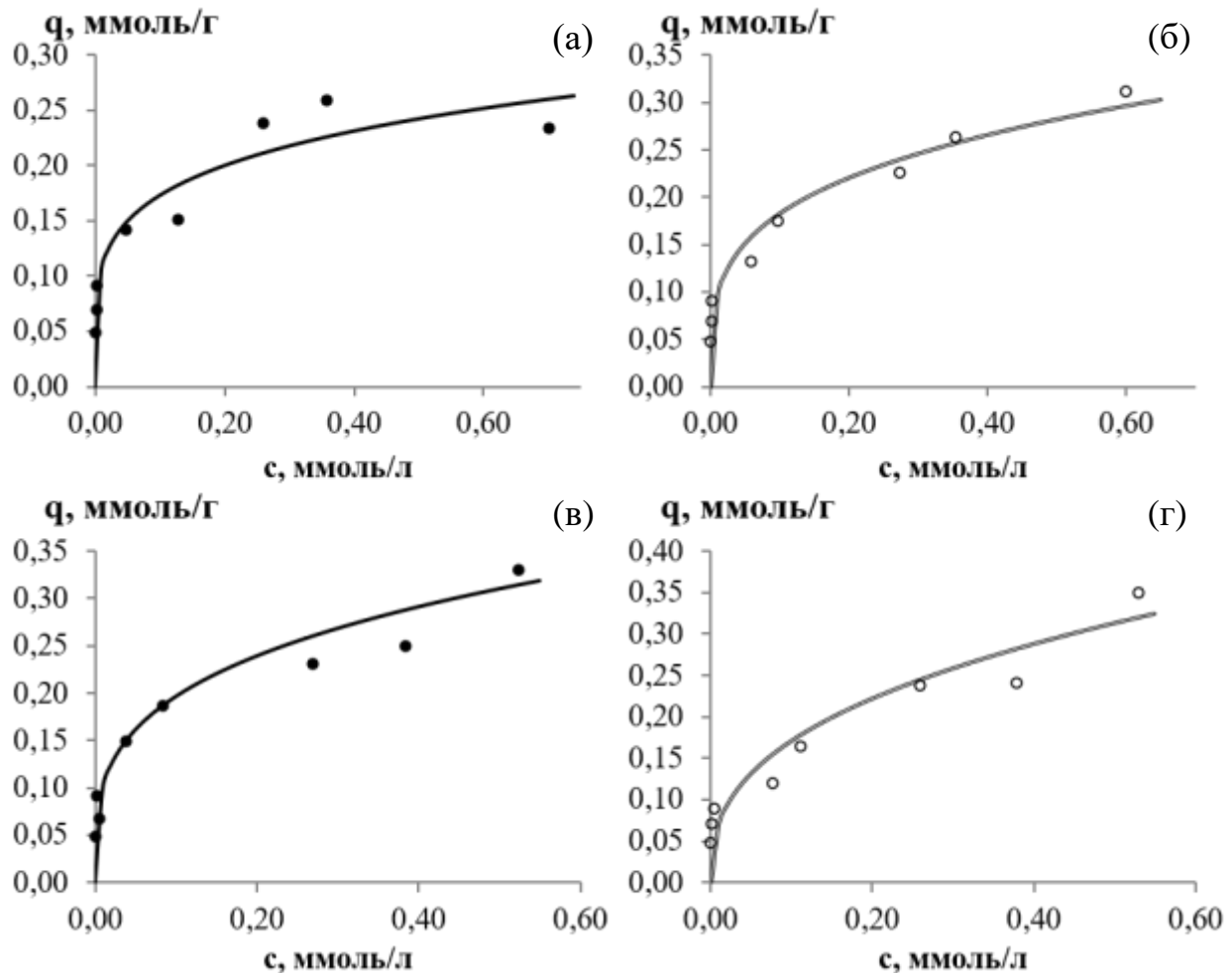


Рисунок 2.26. Ізотерми адсорбції іонів гадолінію полімерами: (а) – 14.1, (б) – 14.2, (в) – 14.3, (г) – 14.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

### 2.7.3 Конкурентна адсорбція лантаноїдів

Для дослідження конкурентної адсорбції отриманих матеріалів проводили вилучення з суміші всіх лантаноїдів, окрім прометію. Вихідна концентрація кожного лантаноїда становила 3,0 мг/л, кислотність розчину доводили до рН 6. Отримані залежності коефіцієнта розподілу від атомного номера лантаноїда наведені на рис. 2.27.



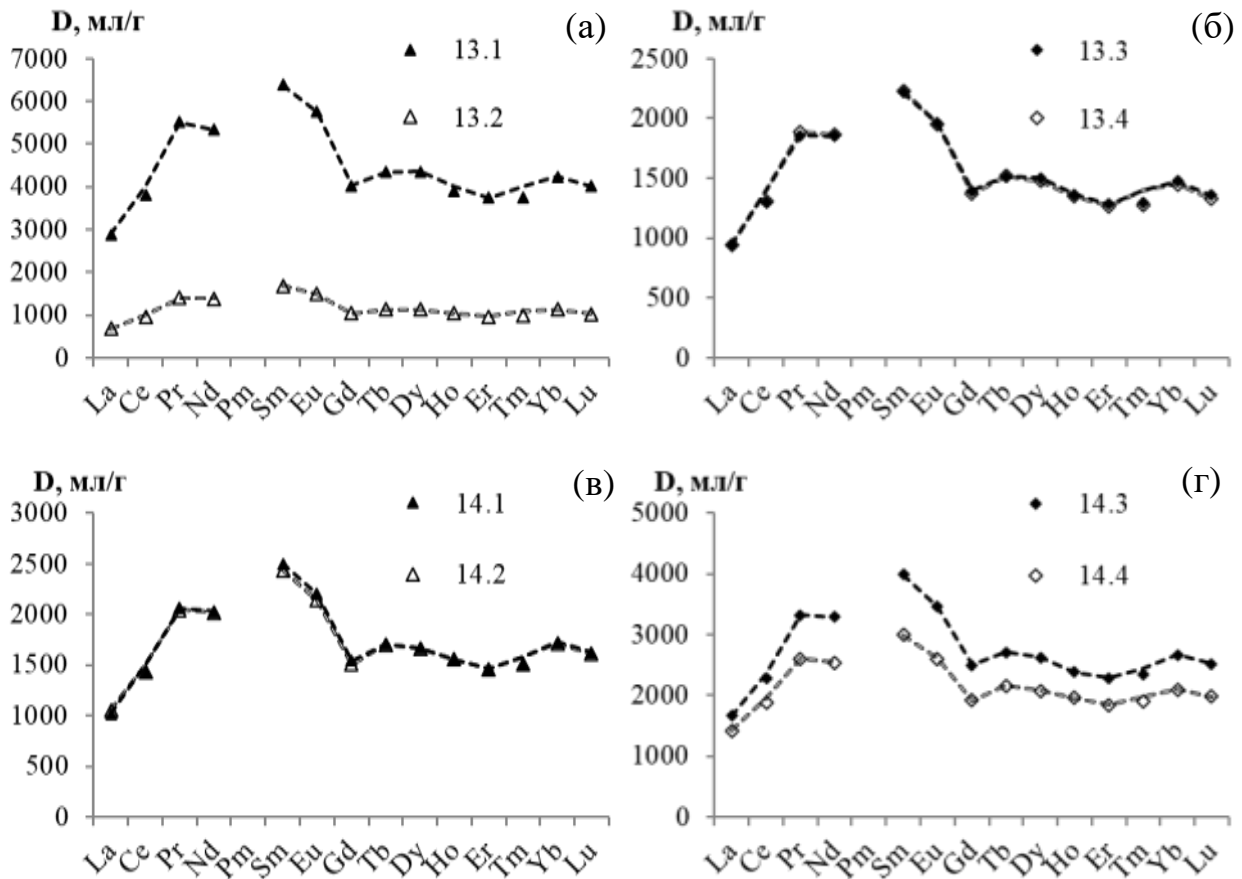


Рисунок 2.27. Коefіцієнти розподілу лантаноїдів для полімерів: (а) 13.1 та 13.2, (б) 13.3 та 13.4, (в) 14.1 та 14.2, (г) 14.3 та 14.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

При вивченні вилучення лантаноїдів з їхньої суміші синтезованими частинками була встановлена певна закономірність ходу коefіцієнтів розподілу в залежності від атомного номера лантаноїда, що носить назву тетрадний ефект [117].

Тетрадний ефект слугує поясненням характерних залежностей коefіцієнтів розподілу лантаноїдів від їхнього порядкового номера не тільки в сорбції [141], а й при виділенні їх з розчинів за допомогою екстракції [142] та співосадження [143].

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. Такий висновок підтверджується іншими експериментальними дослідженнями, що припускають адсорбцію лантаноїдів на поверхнях сорбентів у формі внутрішньосферних комплексів [144–147].

Спираючись на отримані дані, відомості про склад комплексних сполук лантаноїдів з АЧС, та хімічні властивості лантаноїдів, процес імпринтингу можна представити схемою, наведеною на рис. 2.28.

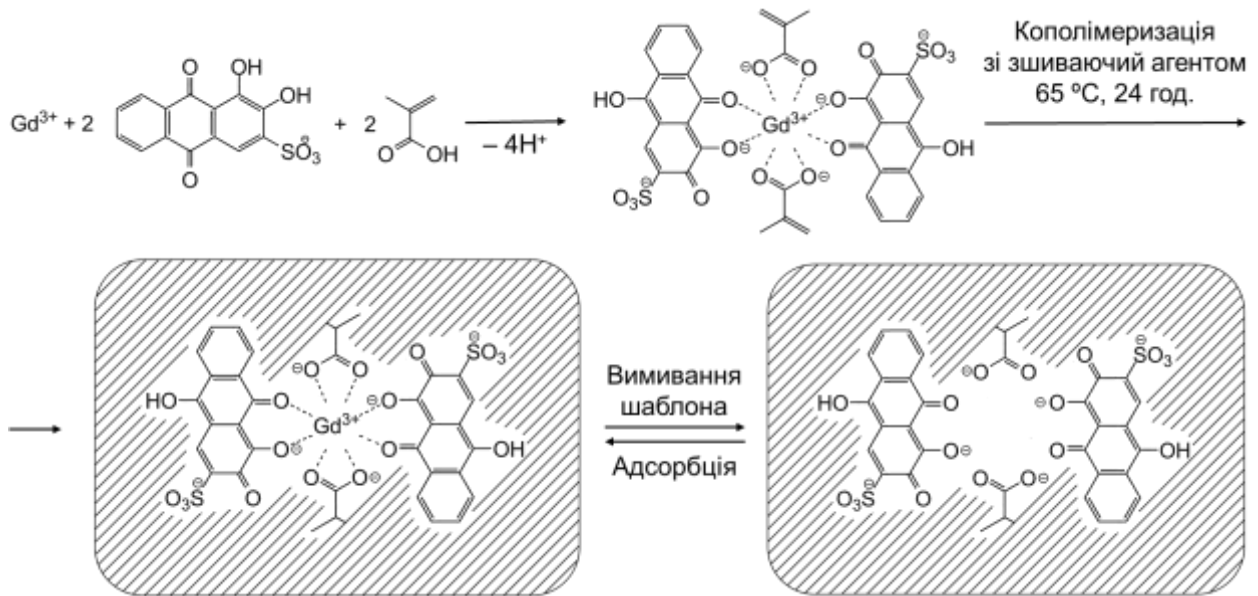


Рисунок 2.28. Схема синтезу гадоліній-імпринтованого полімеру.

У табл. 2.8 наведені імпринтинг-фактори синтезованих полімерів по відношенню до іонів лантаноїдів.

Таблиця 2.8

### Імпринтинг-фактори синтезованих полімерів

Іон металу	IF(13.1/13.2)	IF(13.3/13.4)	IF(14.1/14.2)	IF(14.3/14.4)
La(III)	4,2	0,99	0,97	1,2
Ce(III)	3,9	0,99	0,99	1,2
Pr(III)	3,9	0,98	1,0	1,3
Nd(III)	3,8	0,99	1,0	1,3
Pm(III)	–	–	–	–
Sm(III)	3,8	0,99	1,0	1,3
Eu(III)	3,8	1,0	1,0	1,3

Продовження таблиці 2.8

Gd(III)	3,9	1,0	1,0	1,3
Tb(III)	3,8	1,0	1,0	1,3
Dy(III)	3,8	1,0	1,0	1,3
Ho(III)	3,8	1,0	1,0	1,2
Er(III)	3,9	1,0	1,0	1,2
Tm(III)	3,8	1,0	1,0	1,2
Yb(III)	3,7	1,0	1,0	1,3
Lu(III)	3,9	1,0	1,0	1,3

Значний імпринтинг-ефект явно присутній у парі полімерів 13.1 та 13.2 зі ступенем зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub>, отриманих за підходом «трепінг». Також цей факт наочно підтверджується на рис. 2.27 (а). При цьому пара полімерів 13.3 і 13.4, отриманих за методом «хімічної іммобілізації», практично ідентична за своїми властивостями. У випадку полімерів зі ступенем зшивання 70,0 %<sub>мольн.</sub> спостерігається зворотна картина, однак різниця між коефіцієнтами розподілу для полімерів 14.3 і 14.4 не така велика.

Цікаво, що імпринтинг-ефект проявився не при однаковому ступені зшивання для полімерів, отриманих за підходами «трепінг» та «хімічної іммобілізації». Очевидно, що для різних комплексів необхідна різна щільність полімерної матриці, яка зберігає форму сайту зв'язування, і водночас забезпечує доступ до нього.

Як відомо, комплексні сполуки лантаноїдів з карбоновими кислотами мають схильність до координаційної полімерії, і чим менший вуглеводневий ланцюг кислоти, тим більша схильність цих комплексів до утворення димерів, тримерів і т.д. [5]. З огляду на це можна припустити, що імпринтинг-ефект для полімеру 14.1 відсутній саме через утворення таких агрегатів у передполімеризаційній суміші, які під час полімеризації інкорпуються в такому вигляді у матрицю полімеру. Внаслідок цього після вимивання шаблону у полімері не з'являються сайти розпізнавання, а замість них утворюються

великі порожнини з хаотично розташованими функціональними групами –COOH. У такому випадку надлишок гадолінію, звичайно, зіграв негативну роль, оскільки у таких концентрованих розчинах, де недостатньо розчинника для сольватації, утворення місткових зв'язків є єдиною можливістю заповнити велику координаційну сферу лантаноїда. Однак за надлишку ліганду імпринтинг-ефект, скоріш за все, був би зовсім непомітним через занадто високий внесок неселективного зв'язування у процесі адсорбції.

На користь цього припущення говорить і той факт, що імпринтинг- ефект почав проявлятися для наступного полімеру 14.3 з меншим ступенем зшивання, а значить, з трохи більшим співвідношенням кількостей МАК та Gd. Тобто тут уже утворилася деяка кількість селективних сайтів зв'язування. Однак при такому ступені зшивання гнучкість полімерних ланцюгів може дещо нівелювати цей ефект. Втім ІF для пари полімерів 14.1-14.4 не набагато більший за одиницю, так як МАК все ж є абсолютно неспецифічним лігандом для лантаноїдів. До того ж, можна припустити, що її комплексні сполуки з лантаноїдами є менш стійкими. У літературі немає відомостей про константи утворення комплексів лантаноїдів з цією кислотою, але є інформація стосовно насиченого аналога МАК – ізобутанової кислоти:  $\lg\beta_2$  (La) = 3,80,  $\lg\beta_2$  (Gd) = 5,15,  $\lg\beta_2$  (Lu) = 4,13 [4]. Якщо порівняти  $\lg\beta_2$  для ізобутанової кислоти та АЧС, впливає, що константи утворення комплексів з барвником на 4-5 порядків більші, ніж з кислотою.

Також це підтверджується імпринтинг-ефектом у полімері 13.1. Введення об'ємного ліганду (АЧС) запобігає утворенню комплексних агрегатів за рахунок стеричних факторів. В той же час при зменшенні ступеня зшивання АЧС не може бути «зафіксованим» достатньо жорстко, тому для полімеру 14.1 імпринтинг-ефект втрачається.

Підсумовуючи отримані дані для всіх полімерів (рис. 2.29), можна однозначно встановити, що 80,0 %<sub>мольн.</sub> є оптимальним ступенем зшивання для ефективного створення імпринтованого полімеру за підходом «трепінг»– вдалося досягти значення  $IF \approx 4$ .

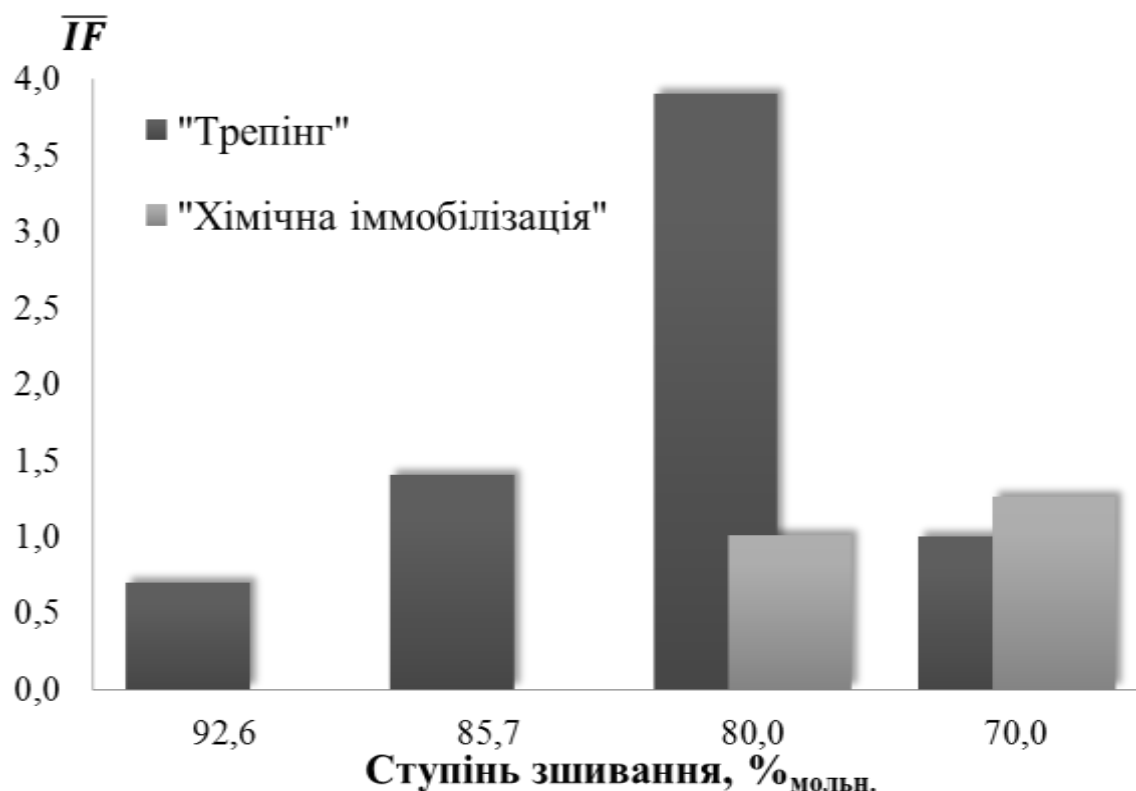


Рисунок 2.29. Середні імпринтинг-фактори по відношенню до лантаноїдів для полімерів з різним ступенем зшивання, отриманих за підходами «трепінг» та «хімічна іммобілізація».

### Висновки до розділу 2

1. Метод радикальної полімеризації в масі дозволяє отримувати іон-імпринтовані макропористі кополімери етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти за підходами «трепінг» та «хімічна іммобілізація». Як ліганд при отриманні іон-імпринтованих кополімерів для вилучення лантаноїдів може застосовуватись Алізариновий червоний С, що утворює з ними міцні комплекси складу 1:2.
2. Питома площа поверхні отриманих кополімерів знаходиться в діапазоні 145-500 м<sup>2</sup>/г та монотонно зменшується зі зменшенням ступеня зшивання. Іон-імпринтовані полімери та їхні неімпринтовані аналоги, як правило, мають різницю у величинах питомої площі поверхні до 20 %, що є

наслідком додаткової передорганізації структури імпринтованих матеріалів при їх отриманні.

3. Ізотерми адсорбції іонів Gd(III) на досліджуваних полімерах краще описуються рівнянням Фрейндліха, що свідчить про енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів. Збільшення значень максимально сорбційної ємності для полімерів 13.1-13.4 та 14.1-14.4 у порівнянні з полімерами 12.1-12.4 пов'язане як зі зменшенням щільності полімерної матриці внаслідок зниження ступеня зшивання, що робить функціональні групи більш доступними, так і з оптимізацією умов синтезу, внаслідок чого функціональні групи розподілені в полімері більш рівномірно. Характер ізотерм для матеріалів 13.1-13.4 і 14.1-14.4 вказує на їх більш високу спорідненість до адсорбтиву, порівняно з полімерами 12.1-12.4. Отримані матеріали характеризуються дуже швидкою кінетикою адсорбції.
4. Закономірність зміни коефіцієнтів розподілу в залежності від атомного номера лантаноїда виявляє періодичний характер та має чотири сегменти (тетради). Наявність тетрадного ефекту, обумовленого зміною параметрів міжелектронного відштовхування у процесі утворення іонами лантаноїдів комплексних зв'язків, є доказом хімічної природи адсорбції лантаноїдів на синтезованих полімерах.
5. Найбільше значення імпринтинг-фактора спостерігається для матеріалів, отриманих за підходом «трепінг» зі ступенем зшивання 80,0 %<sub>мольн.</sub>, а для полімерів, отриманих за підходом «хімічна іммобілізація», імпринтинг-ефект практично відсутній. Це пов'язано з неефективною організацією комплементарних порожнин зв'язування у полімері внаслідок можливого утворення агрегатів комплексів гадолінію з метакриловою кислотою.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [109-112, 116, 117].

## РОЗДІЛ 3

### ІОН-ІМПРИНТОВАНИ КОПОЛІМЕРИ СТИРЕНУ ТА ДИВІНІЛБЕНЗЕНУ

#### 3.1 Синтез матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4

Попередньо отримані дані щодо сорбції іонів лантаноїдів на імпринтованих кополімерах ЕГДМА та МАК демонструють, що вони далеко не завжди характеризуються імпринтинг-ефектом. Оскільки, окрім МАК, яка додавалася у значній кількості, так як слугувала не тільки ко-лігандом для зв'язування шаблону, а й монофункціональним мономером для зниження ступеня зшивання, і сам ЕГДМА, що формує полімерний каркас, може за рахунок естерних карбонілів взаємодіяти з катіонами лантаноїдів. З огляду на це постало питання отримання матеріалів, матриця яких не містить активних функціональних груп, які робили б внесок у неселективне зв'язування.

Для рішення цієї задачі в якості зшиваючого агента було вибрано ДВБ, а для регулювання ступеня зшивання додавали Сти. На відміну від ЕГДМА, ці сполуки не здатні до комплексоутворення з іонами металів.

Як уже зазначалось у розділі 2.7, для ефективного створення сайту зв'язування у випадку ІІІв необхідно обирати полідентатні ліганди, які до того ж повинні бути об'ємними для кращого закріплення у матриці полімеру. Кармінова кислота (Карм) у свій час пропонувалася для спектрофотометричного визначення лантаноїдів, а  $lg\beta_2$  для La, Gd та Lu становить відповідно 15,19; 16,90 та 19,29 [148]. У даному розділі наведено результати досліджень властивостей гадоліній-імпринтованих полімерів на основі ДВБ, отриманих за підходом «трепінг», що містять АЧС або Карм як ліганди. Карм вводили у передполімеризаційну суміш у формі натрієвої солі, яка характеризується більшою розчинністю.

У використовуваному реактиві дивінілбензен «for synthesis» міститься близько 60 %<sub>мас.</sub> біфункціонального мономера, а інша частина суміші складається із ізомерів етилвінілбензену (ЕВБ). Тому теоретичний ступінь зшивання полімерів, отриманих суто з цього реактиву, становитиме 60,5 %<sub>мольн.</sub>.

Полімери з нижчим ступенем зшивання отримували з додаванням Сти. Як ко-ліганд у всіх випадках виступала МАК. Оскільки немає відомостей, потрібний комплекс якого складу утвориться у такій системі, брали таку ж кількість МАК, як і Карм. Іон-шаблон вносили у трикратному надлишку [113–115] по відношенню до теоретичного співвідношення  $Gd:Карм = 1:2$ . Склад передполімеризаційних сумішей наведено в табл. 3.1 та 3.2.

Таблиця 3.1.

**Склад передполімеризаційних сумішей для синтезу полімерів з Карм**

Шифр полімеру	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , ммоль	Карм, ммоль	МАК, ммоль	ДВБ/ЕВБ, ммоль	Сти, ммоль	Ступінь зшивання, % <sub>мольн.</sub>
18.1	0,83	0,54	0,56	13,6/9,0	–	60,0
18.2	–	0,54	0,56	13,6/9,0	–	
18.3	0,88	0,57	0,60	9,7/6,4	8,1	40,0
18.4	–	0,57	0,60	9,7/6,4	8,1	

Таблиця 3.2.

**Склад передполімеризаційних сумішей для синтезу полімерів з АЧС**

Шифр полімеру	$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , ммоль	АЧС, ммоль	МАК, ммоль	ДВБ/ЕВБ, ммоль	Сти, ммоль	Ступінь зшивання, % <sub>мольн.</sub>
19.1	0,83	0,54	0,56	13,6/8,9	–	60,0
19.2	–	0,54	0,56	13,6/8,9	–	
19.3	0,88	0,57	0,60	9,7/6,4	8,1	40,0
19.4	–	0,57	0,60	9,7/6,4	8,1	

Вилучення шаблону проводили за способом, описаним у розділі 2.2. Незалежно від матриці полімеру, вилучити шаблон розчином  $HCl$  з концентрацією 0,1 моль/л можливо за три цикли промивання.



## 3.2 Характеризація сорбентів

### 3.2.1 Інфрачервоні спектри

На рис. 3.1-3.4 наведені ІЧ-спектри полімерів з Карм.

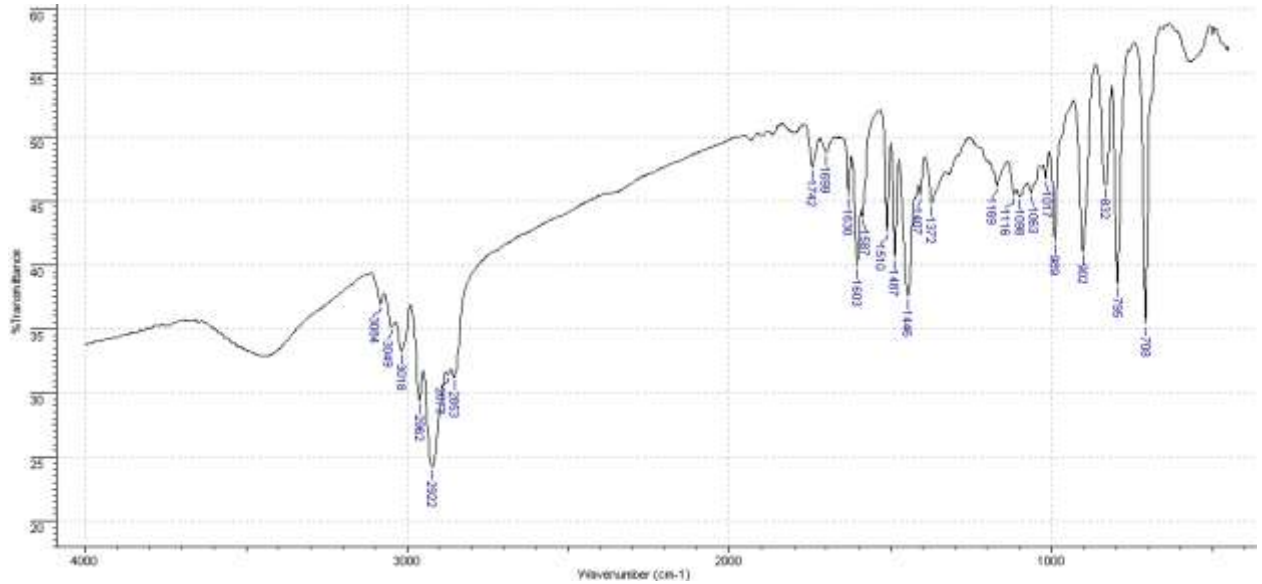


Рисунок 3.1. ІЧ-спектр полімеру 18.1.

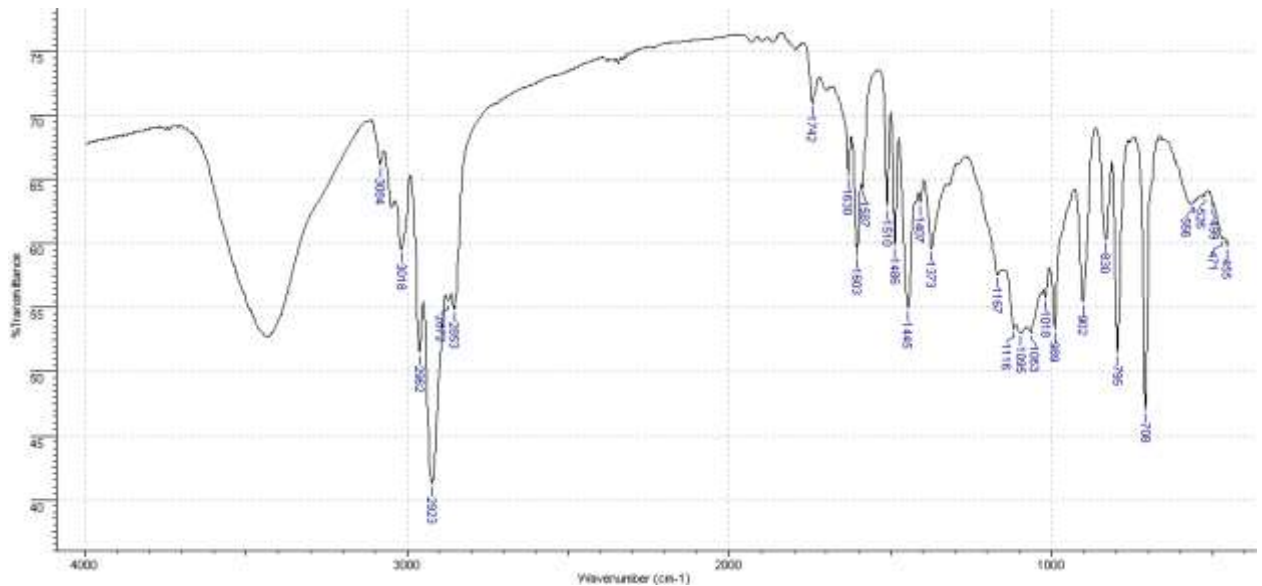


Рисунок 3.2. ІЧ-спектр полімеру 18.2.

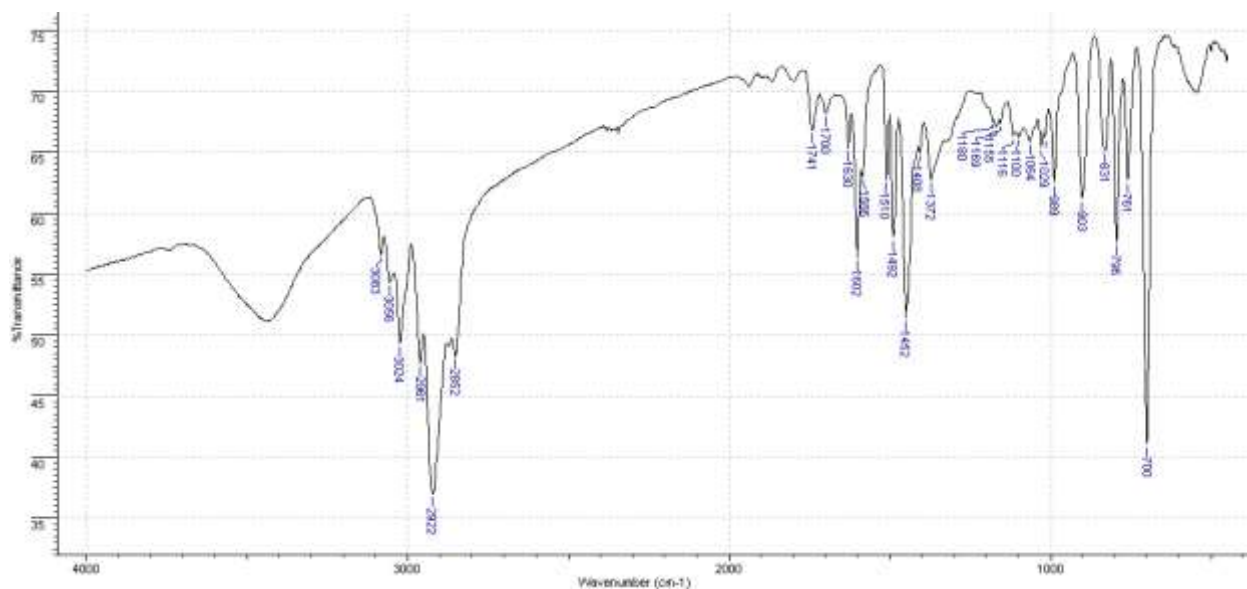


Рисунок 3.3. ІЧ-спектр полімеру 18.3.

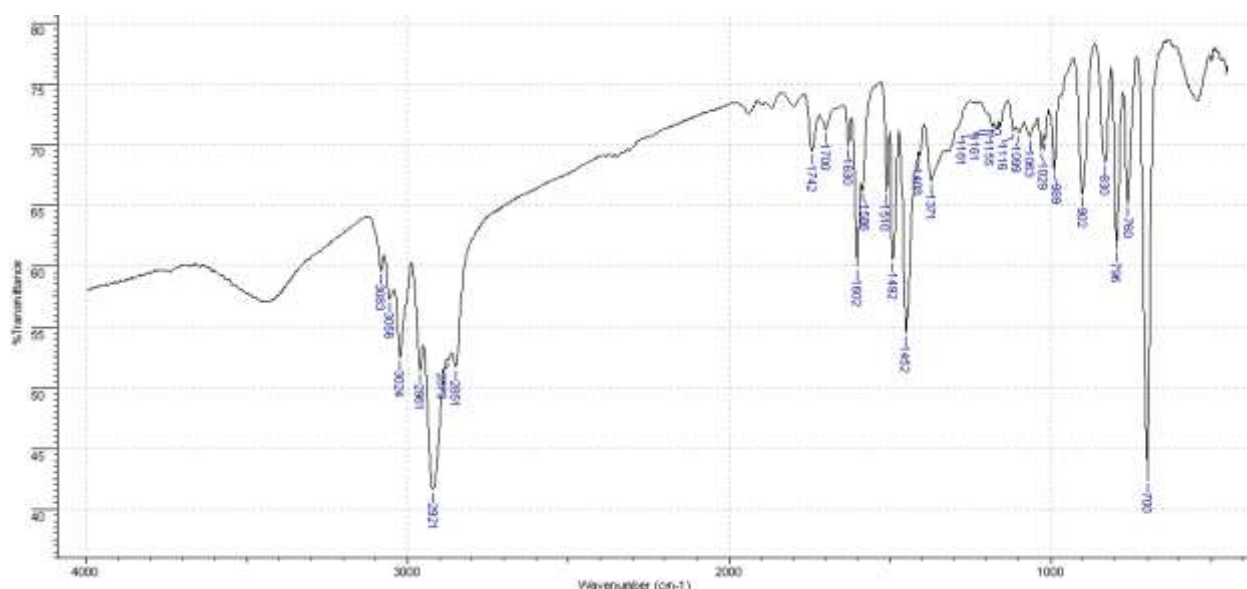


Рисунок 3.4. ІЧ-спектр полімеру 18.4.

Смуги поглинання поблизу  $3050$  та  $3020\text{ cm}^{-1}$  у полімерах (рис. 3.1-3.4) відповідають валентним коливанням зв'язку С–Н ароматичного кільця, а смуги поблизу  $2960$ ,  $2920$  та  $2850\text{ cm}^{-1}$  – валентним коливанням аліфатичних С–Н. Слід зазначити, що смуги аліфатичних С–Н значно інтенсивніші у спектрах полімерів порівняно зі спектром ДВБ (рис. А.4), у той час, як смуга біля  $3080\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням С–Н у  $\text{C}=\text{CH}_2$ , навпаки, набагато інтенсивніша у спектрі ДВБ. Аналогічна ситуація відбувається і для смуги біля  $1630\text{ cm}^{-1}$  (валентні коливання подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  в алкені).

Також на спектрах полімерів можна спостерігати появу смуги біля  $1370\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає симетричним деформаційним коливанням зв'язку С–Н метильної групи, яка, звичайно, відсутня як у Сти, так і у ДВБ (рис. А.3, А.4). Це свідчить про високу конверсію мономерів і підтверджує успішну полімеризацію.

У діапазоні  $1600\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  у всіх спектрах спостерігаються смуги, характерні для валентних коливань зв'язку С=C ароматичного кільця. Смуга біля  $990\text{ см}^{-1}$  відповідає площинним деформаційним коливанням зв'язку С–Н ароматичного кільця, а група смуг у діапазоні  $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$  – позаплощинним коливанням цього зв'язку. Слід відмітити, що у спектрах полімерів зі ступенем зшивання  $40,0\text{ \%}_{\text{мольн.}}$  у цьому діапазоні з'являється додаткова смуга. Це обумовлено наявністю у цих полімерах монозаміщеного ароматичного кільця (від Сти), тоді як у структурі полімерів зі ступенем зшивання  $60,0\text{ \%}_{\text{мольн.}}$  наявні тільки дизаміщені ароматичні кільця.

Аналогічна картина спостерігається для полімерів з АЧС, спектри яких зображені на рис. 3.5-3.8.

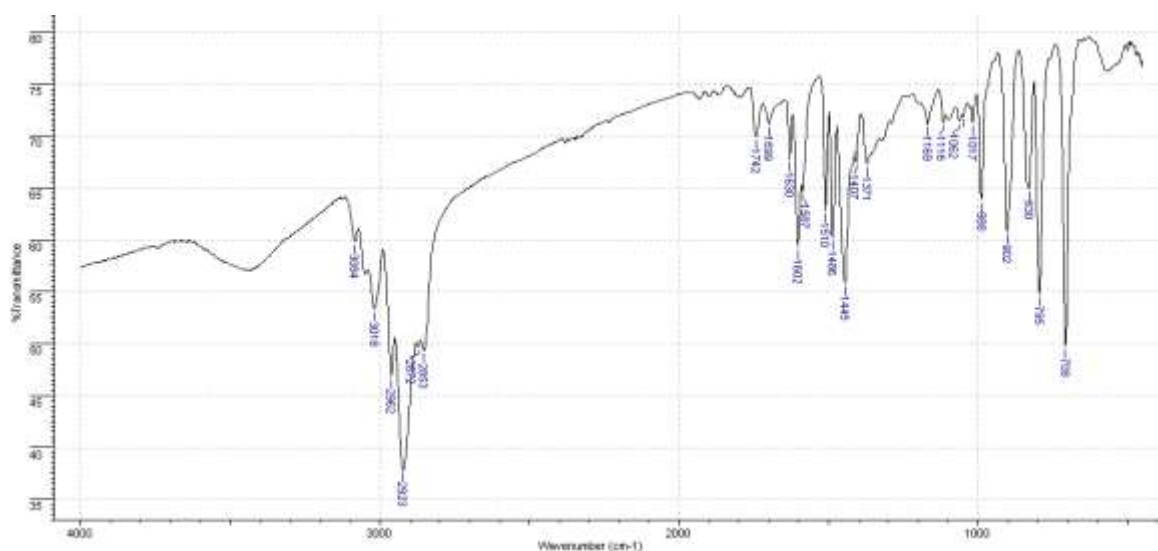


Рисунок 3.5. ІЧ-спектр полімеру 19.1.

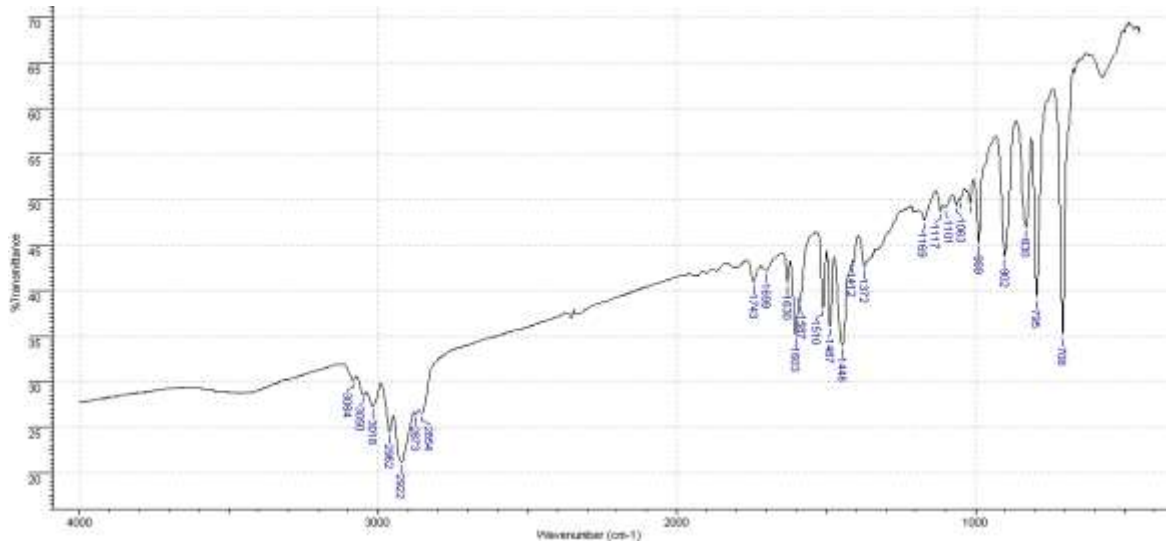


Рисунок 3.6. ІЧ-спектр полімеру 19.2.

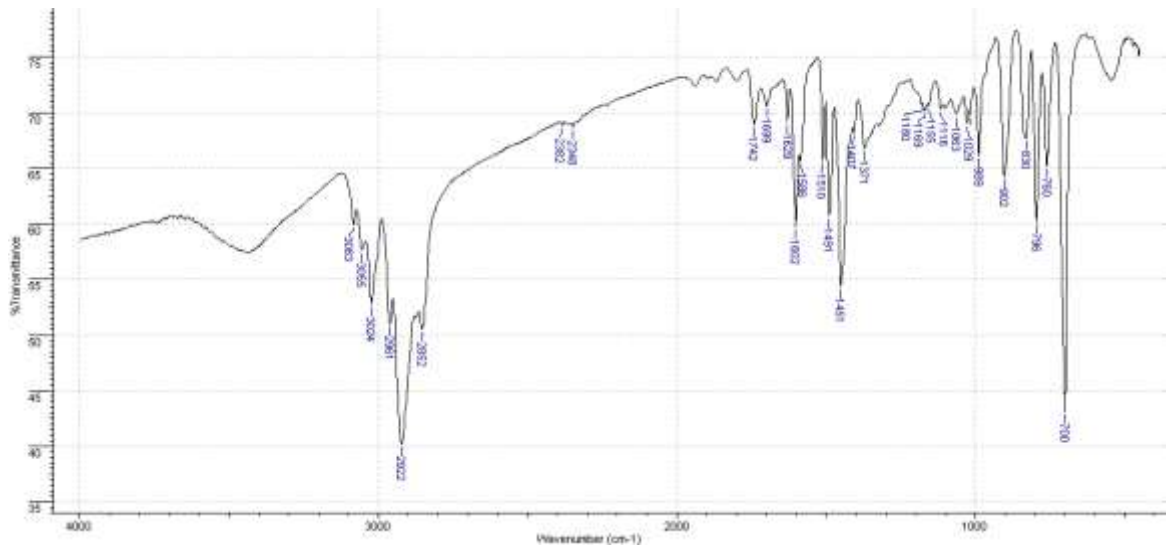


Рисунок 3.7. ІЧ-спектр полімеру 19.3.

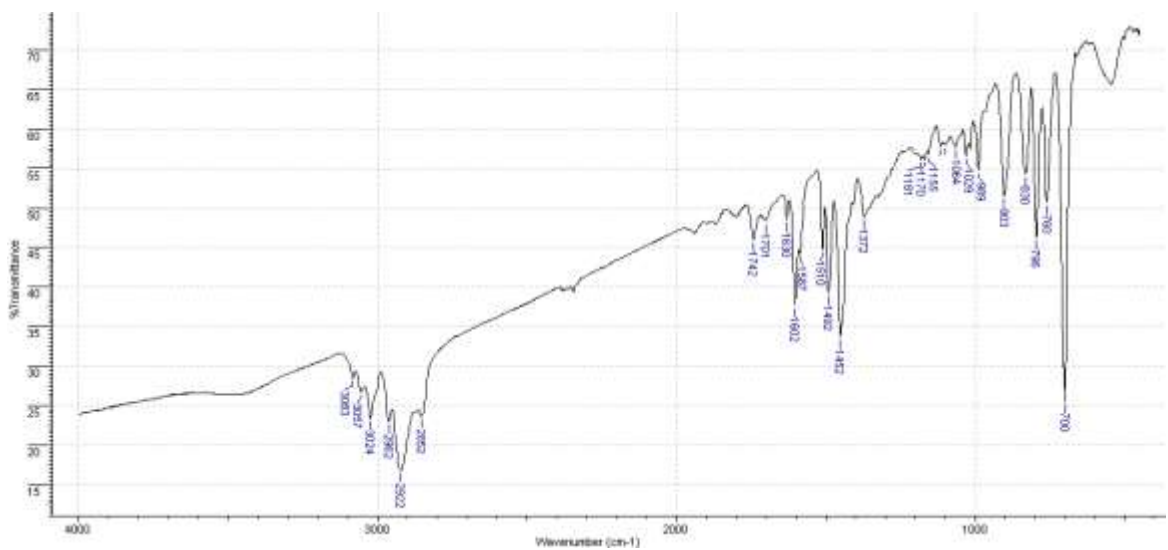


Рисунок 3.8. ІЧ-спектр полімеру 19.4.

### 3.2.2 Питома площа поверхні сорбентів

Дуже низькі значення питомої площі поверхні синтезованих матеріалів що наведені в таблиці 3.3, свідчать про утворення гелеподібних полімерів [118]. Звичайно питома площа поверхні таких полімерів у сухому стані має значення порядку 10 м<sup>2</sup>/г або менше, оскільки полімерні ланцюги знаходяться у дуже близькому молекулярному контакті.

Таблиця 3.3

Питома площа поверхні сорбентів

Шифр полімеру	$S_{num}$ , м <sup>2</sup> /г
18.1	20,3
18.2	5,61
18.3	6,36
18.4	4,33
19.1	20,6
19.2	4,42
19.3	17,0
19.4	4,13

Тип отриманого полімеру за високих ступенів зшивання залежить в першу чергу від кількості порогену та його сумісності з полімерною матрицею («хорошим» чи «поганим» є розчинник). Якщо розчинник термодинамічно «поганий», він починає відшаровуватися від фази полімеру на початкових етапах полімеризації, тобто на низьких конверсіях, коли в системі присутня ще велика кількість мономерів, що не прореагували. Тому полімерні ланцюги, що утворюються далі, зшивають утворені частинки між собою та заповнюють пори у них [124]. Гелеподібні полімери добре набухають у «хороших» розчинниках, причому ступінь набухання зворотно залежить від ступеня зшивання. Така механічна нестійкість є однією з причин, чому вони не знайшли широкого застосування у молекулярному імпринтингу [149]. Звичайно, окрім погіршення

механічних властивостей, такі полімери можуть не утримувати імпринтовані порожнини при набуханні. Однак, на відміну від сорбції молекулярно імпринтованими полімерами, у випадку ІІПів майже завжди вилучення відбувається з водних розчинів, а у воді набухання стирен-дивінілбензенової матриці не очікується. До того ж, ані селективність, ані параметри зв'язування імпринтованих полімерів жодним чином не залежать від їхньої поруватості [35]. Більше того, деякі автори зазначають, що більшою специфічністю до молекули-шаблону характеризуються полімери з меншою питомою площею поверхні [150].

Якщо проаналізувати значення параметрів розчинності Гільдебранда для ДМСО, води, а також найближчих аналогів полімерів, досліджуваних у даній роботі, для яких наявні довідкові дані: поліетилметакрилату та Сти-ко-ДВБ 20 %, які складають відповідно 29,7; 49,7; 22,69 та 17,8 МПа<sup>1/2</sup> [151], ясно, що сумісність акрилатної матриці з ДМСО набагато більша, ніж стирен-дивінілбензенової, а воду можна вважати «поганим» розчинником для обох складів полімерів.

### ***3.2.3 Морфологія поверхні сорбентів***

Мікрофотографії отриманих частинок, зображені на рис. 3.9 та 3.10, ілюструють, що полімери утворені як агломерати сферичних частинок діаметром 2-6 мкм з дуже щільною поверхнею.

На відміну від полімерів 12, 13 та 14 з матрицею МАК-ЕГДМА, що на мікроскопічному рівні являли собою суцільні моноліти, які руйнувалися у ступці на уламки неправильної форми, гелеподібні полімери 18 та 19 склалися з дуже щільних частинок, «зплавлених» між собою, що при перетиранні розпадалися на агрегати меншого розміру. Ця відмінність наочно продемонстрована на мікрофотографіях з невеликим збільшенням на рис. 3.11.

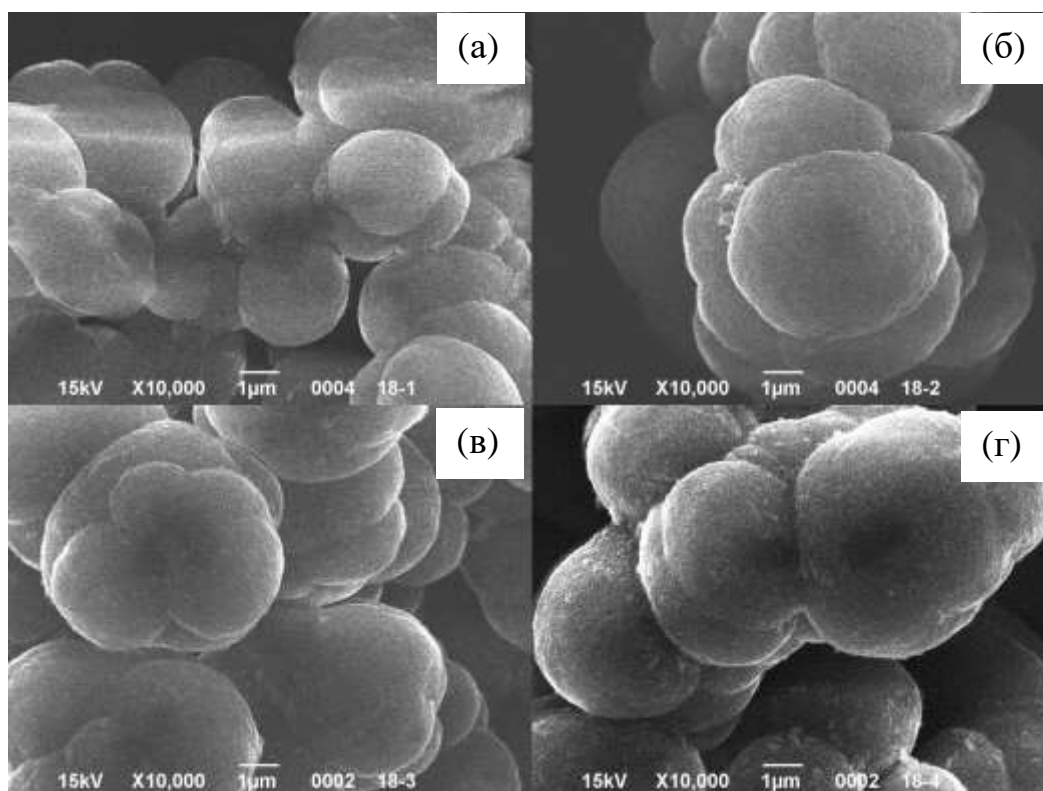


Рисунок 3.9. Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 18.1, (б) – 18.2, (в) – 18.3, (г) – 18.4.

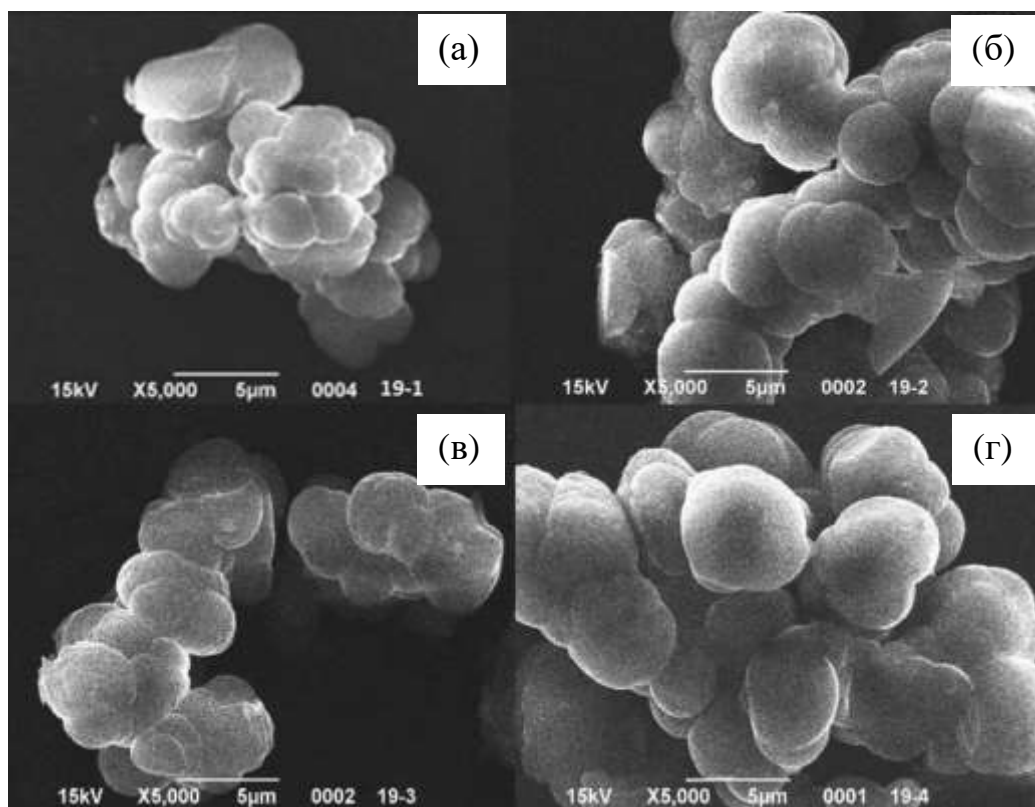


Рисунок 3.10. Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 19.1, (б) – 19.2, (в) – 19.3, (г) – 19.4.

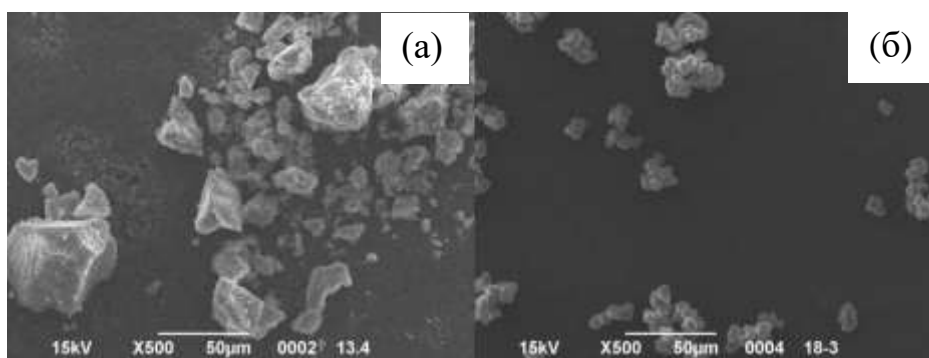


Рисунок 3.11. Мікрофотографії частинок полімерів: (а) – 13.4, МАК-ЕГДМА,  $S_{num.} = 262 \text{ м}^2/\text{г}$ ; (б) – 18.3, Сти-ДВБ,  $S_{num.} = 6,36 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Такі відмінності у морфології підтверджують висновки стосовно типу отриманих полімерів, зроблені раніше. Ці дані узгоджуються з результатами, отриманими в роботі [152], де залежно від порогену для конкретної матриці утворювалися полімери з кардинально різною морфологією та питомою площею поверхні.

### 3.3 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4 у статичному режимі

#### 3.3.1 Залежність ступеня сорбції гадолінію від рН розчину

Для дослідження впливу рН на адсорбцію використовували розчин гадолінію з концентрацією 10,0 мг/л. На рис. 3.12 показана залежність ступеня вилучення гадолінію від кислотності розчину синтезованими полімерами з АЧС.

При порівнянні цих графіків з отриманими для попередньо синтезованих матеріалів (рис. 2.7, 2.10, 2.23, 2.24) стає очевидним, що полімери з АЧС демонструють однаковий хід кривих незалежно від матриці, а значить, і в кополімерах ДВБ іони гадолінію з розчину мають доступ до функціональних груп лігандів сорбенту.

Більш того, такий самий хід кривих залежності ступеня вилучення від рН спостерігається і для полімерів з Карм (рис. 3.13).



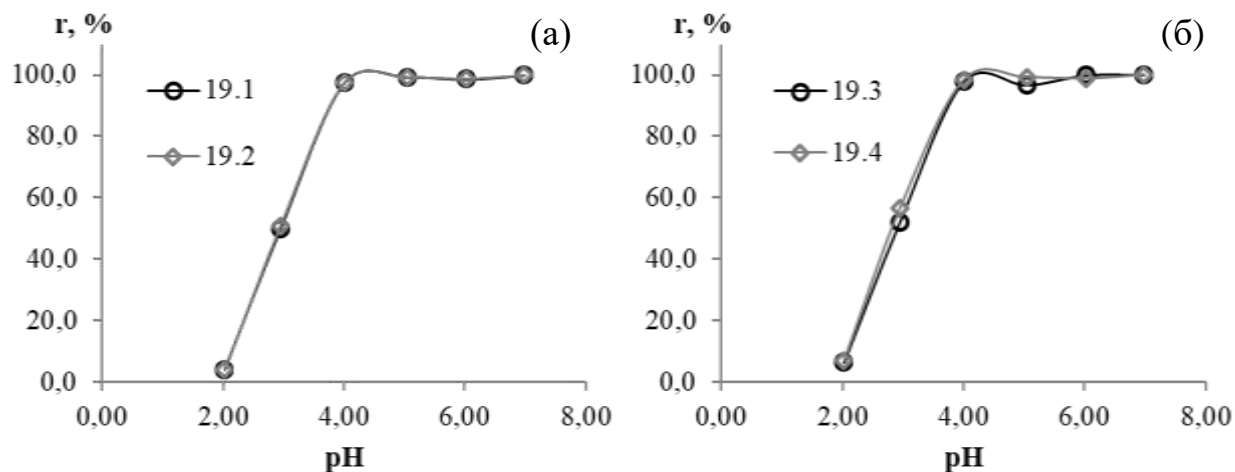


Рисунок 3.12. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами з АЧС: (а) – зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, (а) – зі ступенем зшивання 40,0 %<sub>мольн.</sub>. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

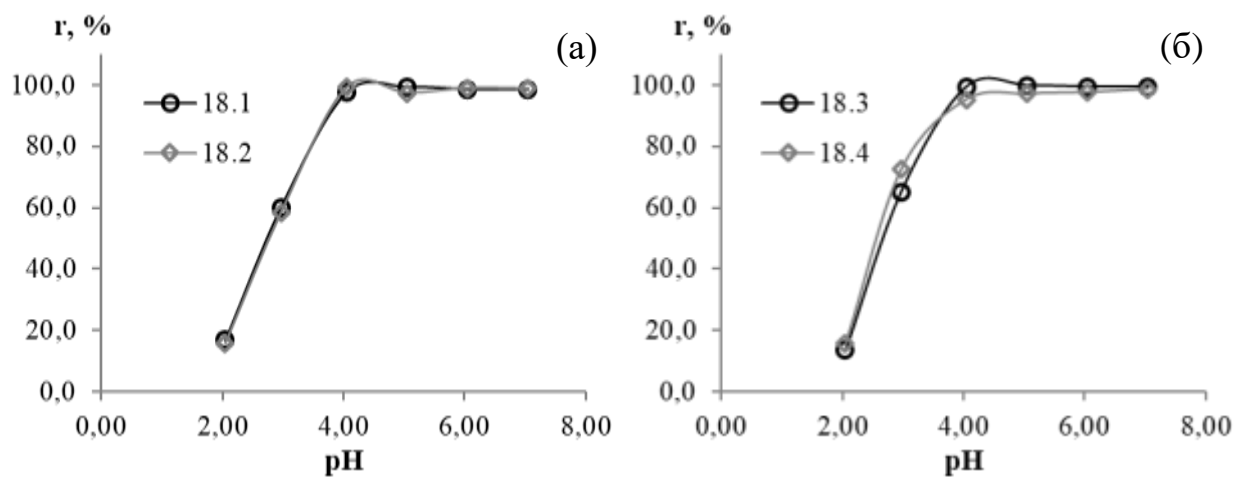


Рисунок 3.13. Залежність ступеня вилучення гадолінію від рН полімерами з Карм: (а) – зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, (а) – зі ступенем зшивання 40,0 %<sub>мольн.</sub>. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

Звичайно, можна було б очікувати більш різкого підйому цих залежностей, оскільки вже за рН 2 група  $-\text{COOH}$  кармінової кислоти, яка потенційно здатна зв'язуватися з іонами металів, частково дисоційована (рис. 3.14, значення констант дисоціації для розрахунків взяті з [153]). Однак, координаційна хімія кармінової кислоти – маловивчена область. Спираючись на

встановлену структуру барвника карміну, де алюміній зв'язується з карміною кислотою через гідроксили у положеннях 5 і 6 з утворенням п'ятичленного хелатного циклу [154], а також беручи до уваги, що, окрім таких комплексів, дигідроксиантрахінони можуть утворювати шестичленні хелати за участю карбонільної та пері-гідроксильної груп [128], можна припустити, що саме після рН 4, коли починається другий ступінь дисоціації – гідроксили у положенні 5 [153] – відбувається зв'язування гадолінію з Карм у сорбенті.

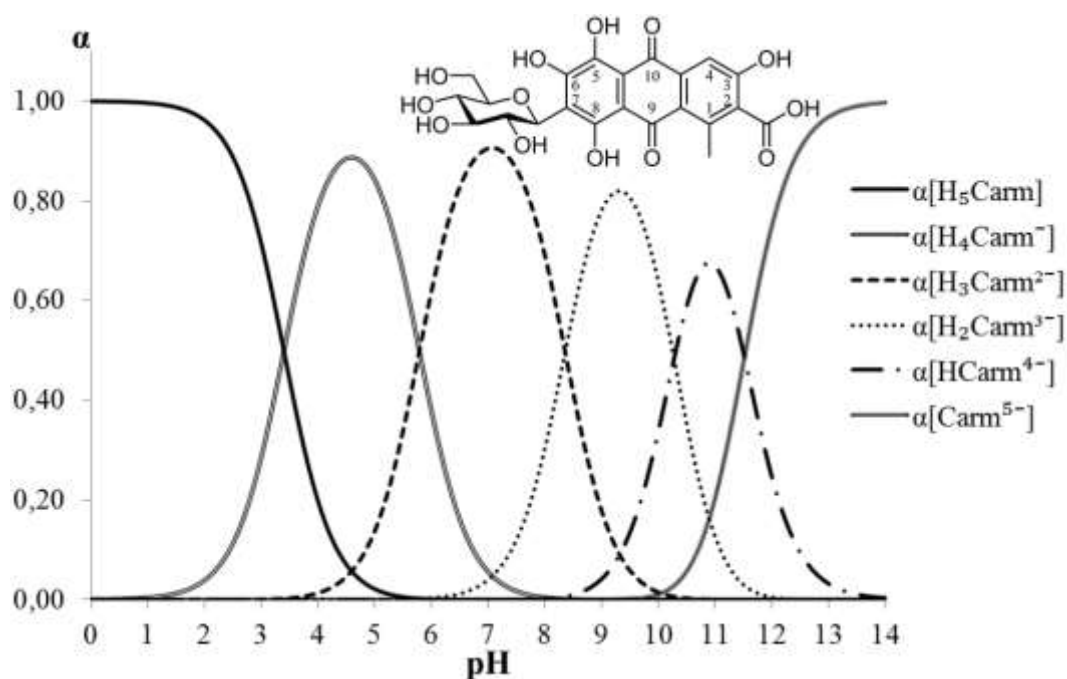


Рисунок 3.14. Области переважання різних форм кармінової кислоти у розчині в залежності від рН.

Таким чином, значення рН 6 можна обрати як оптимальну кислотність розчину для вилучення гадолінію як полімерами з АЧС, так і полімерами з Карм.

### 3.3.2 Кінетика адсорбції гадолінію

Кінетику адсорбції досліджували на сорбентах 19.1, 19.2 з АЧС, зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>. Використовували розчин гадолінію з концентрацією 140 мг/л та рН 6. Як і у попередніх випадках, кінетика адсорбції

виявилася занадто швидкою, щоб можна було встановити кінетичний механізм взаємодії гадолінію з поверхнею сорбентів (рис. 3.15).

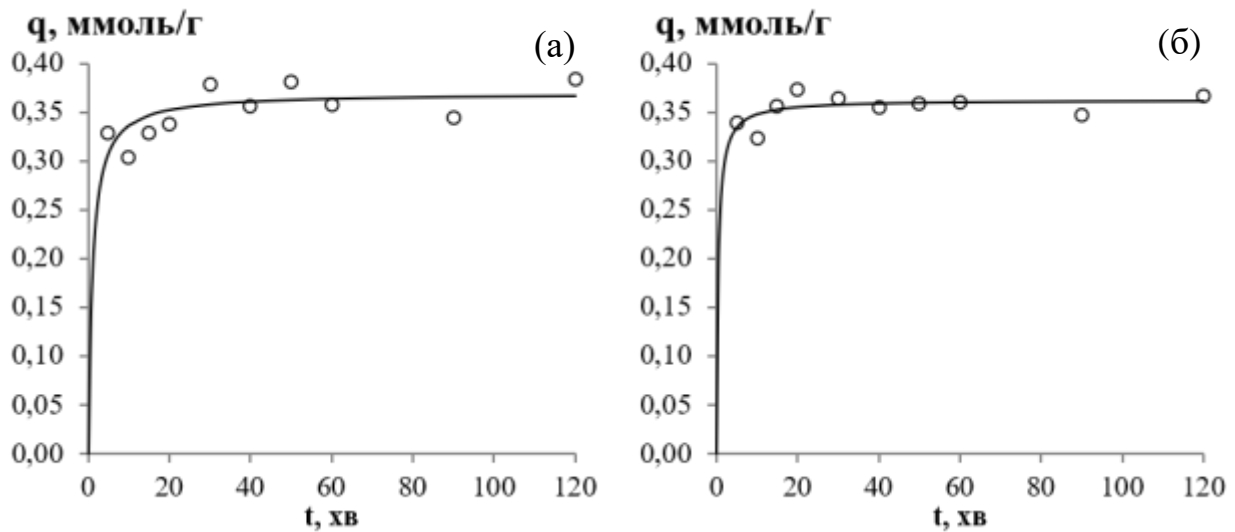


Рисунок 3.15. Залежність ступеня вилучення гадолінію синтезованими сорбентами від часу контакту: (а) – 19.1, (б) – 19.2. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл.

### 3.3.3 Ізотерми адсорбції гадолінію

Ізотерми адсорбції отримували та аналізували, як описано у попередньому розділі. В таблиці 3.4 наведені отримані параметри ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха, а також коефіцієнти кореляції.

Таблиця 3.4

#### Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

Ізотер- ма	Пара- метри	Шифр сорбенту							
		18.1	18.2	18.3	18.4	19.1	19.2	19.3	19.4
Ленг- мюра	$K_L$ , л/ммоль	2,1	3,7	3,0	2,7	5,3	6,3	6,2	5,1
	$q_{max}$ , ммоль/г	0,80	0,63	0,78	0,70	0,53	0,50	0,52	0,51
	$R^2$	0,875	0,816	0,845	0,859	0,901	0,884	0,910	0,927

## Продовження таблиці 3.4

Фрейнд-ліха	$K_F$ , ммоль/г	0,60	0,53	0,61	0,58	0,48	0,48	0,50	0,47
	$n$	1,8	2,4	2,2	1,9	2,4	2,5	2,6	2,3
	$R^2$	0,903	0,916	0,903	0,919	0,869	0,890	0,930	0,926

Коефіцієнти кореляції для обох моделей ізотерм відрізняються не надто сильно, хоча ізотерма Фрейндліха краще описує початкові ділянки кривих. Однак, як зазначалося вище, це типова ситуація для імпринтованих полімерів, у яких сайти зв'язування дуже різняться за чисельністю, силою та селективністю. Відповідні графіки наведені на рис. 3.16, 3.17.

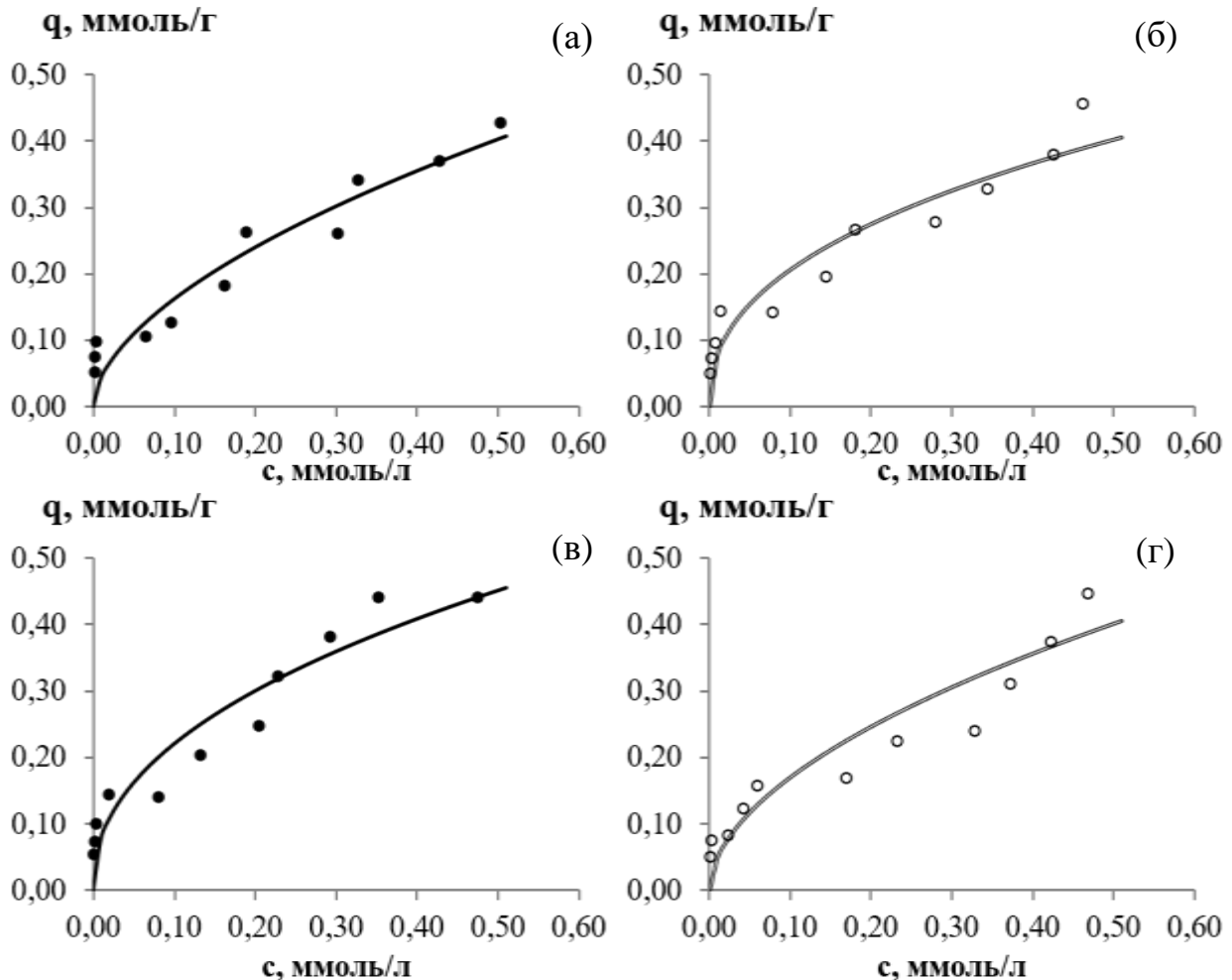


Рисунок 3.16. Ізотерми адсорбції полімерів: (а) – 18.1, (б) – 18.2, (в) – 18.3, (г) – 18.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

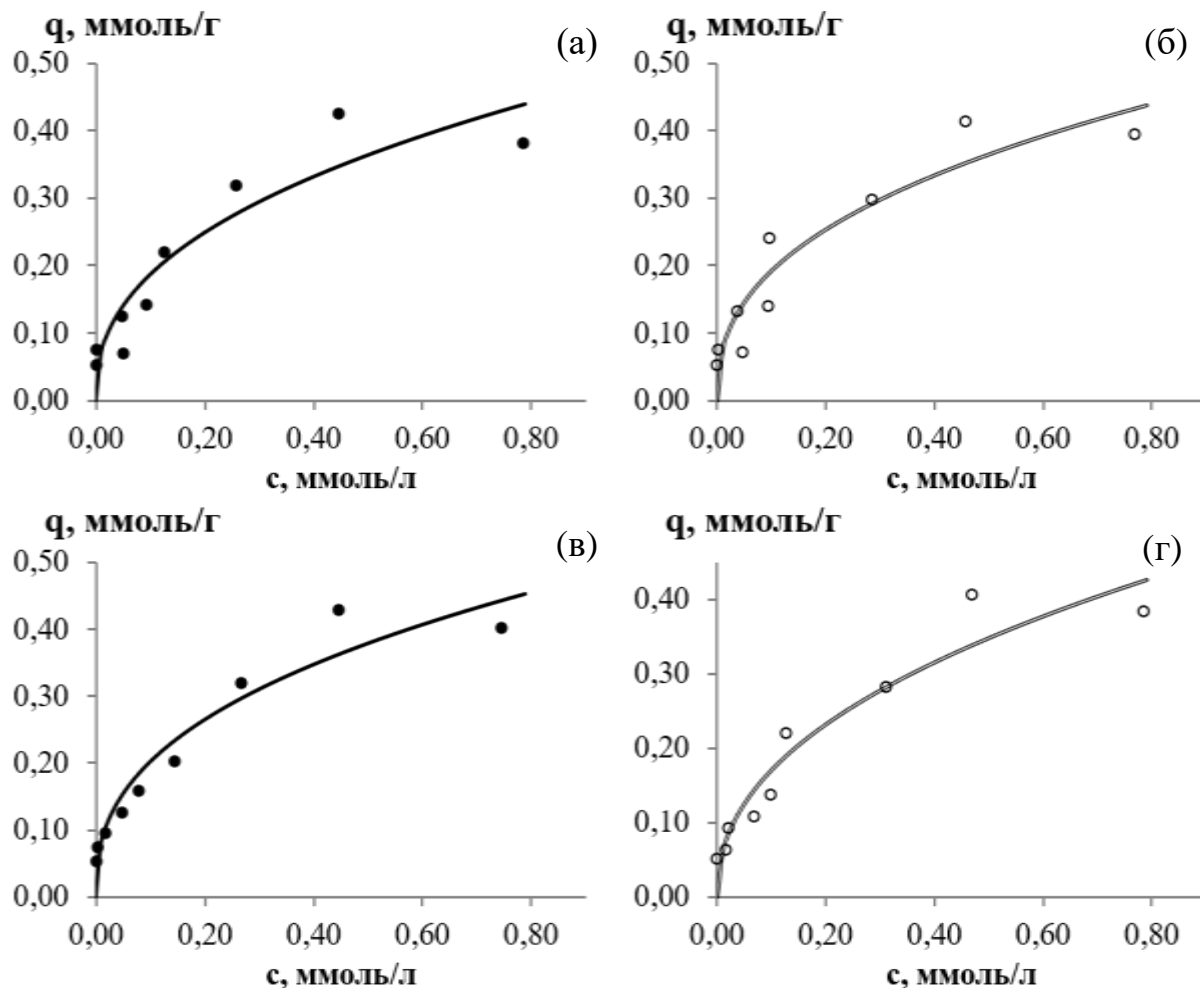


Рисунок 3.17. Ізотерми адсорбції полімерів: (а) – 19.1, (б) – 19.2, (в) – 19.3, (г) – 19.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

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. Імовірною причиною такої невідповідності є більше входження лігандів у матрицю вінілбензенів порівняно з акрилатами. З огляду на природу обраних барвників, які обидва є похідними антрахінону, можна очікувати додаткової стабілізації цих молекул вінілбензеновими полімерними ланцюгами за рахунок стекінг-взаємодії ароматичних кілець. У такому разі на етапі промивання полімеру втрачатиметься набагато менше ліганду.

### 3.3.4 Конкурентна адсорбція лантаноїдів

Вихідна концентрація кожного лантаноїда у суміші для дослідження конкурентної адсорбції становила 5,0 мг/л, кислотність розчину довели до рН 6. Отримані залежності коефіцієнта розподілу від атомного номера лантаноїда наведені на рис. 3.18.

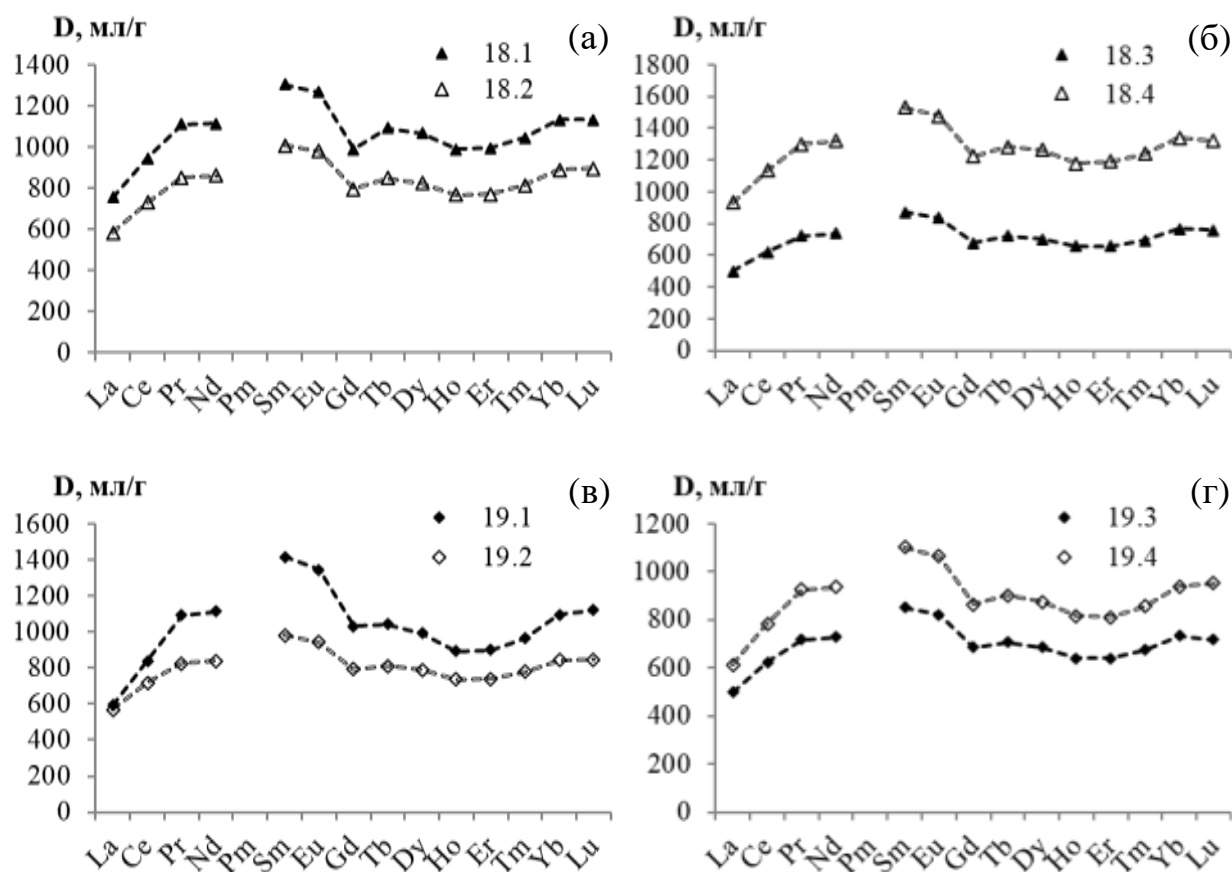


Рисунок 3.18. Коефіцієнти розподілу лантаноїдів для полімерів: (а) 18.1 та 18.2, (б) 18.3 та 18.4, (в) 19.1 та 19.2, (г) 19.3 та 19.4. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 1 год.

І на цих матеріалах для лантаноїдів спостерігається тетрадний ефект, що вказує на хімічну природу їх адсорбції.

Тільки для полімерів зі ступенями зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub> наявний імпринтинг-ефект. Для них  $IF \approx 1,3$ . Оскільки вода є «поганим» розчинником для цих полімерів, їх набухання у водних розчинах не відбувалося. Тому, не зважаючи на гелеподібну структуру, ці полімери здатні утримувати сайт

зв'язування. У протилежність цьому, полімери з меншим ступенем зшивання вже недостатньо жорсткі, щоб забезпечити ефективне розпізнавання.

Необхідно додати, що, хоча значення ІF досить невисокі, вони характеризують полімери зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, який вже можна вважати замалим для імпринтованих полімерів. У той же час для полімерів з ЕГДМА імпринтинг-ефект був відсутній навіть для полімерів зі ступенем зшивання 70,0 %<sub>мольн.</sub>. Тобто, незважаючи на гелеподібний характер полімерів та нерозвинену поверхню, вінілбензенова сітка є жорсткішою, а значить, кращою матрицею для імпринтингу у досліджуваних системах.

Стосовно полімерів зі ступенем зшивання 40,0 %<sub>мольн.</sub> слід відмітити, що матеріали 18.3 та 18.4 демонструють дещо вищі коефіцієнти розподілу порівняно з полімерами 18.1 та 18.2, тоді як для полімерів 19 спостерігається зворотна тенденція. Таке збільшення  $D$  можна пов'язати з великою кількістю функціональних гідроксилів у молекулі Карм, через що може реалізуватися значно більше варіантів неселективного зв'язування, ніж з АЧС. Зважаючи на це, все ж слід віддати перевагу АЧС при виборі ліганду для імпринтингу в таких полімерах.

Зважаючи на низьку питому площу поверхні та дуже швидку кінетику адсорбції, і в той же час на високу сорбційну ємність, можна зробити висновок, що велика частка сайтів зв'язування розташована безпосередньо на поверхні частинок, що забезпечує легкий доступ до них іонів адсорбтиву.

### **3.4 Дослідження сорбційних властивостей матеріалів 18.1-18.4, 19.1-19.4 у динамічному режимі**

Подальші дослідження проводилися на матеріалі 19.1, що має найкращі характеристики у ряді синтезованих полімерів.

#### **3.4.1 Ємність проскакування лантанодів**

Наважка сорбенту 19.1 для колонки становила 0,1 г. Розчин суміші лантанодів, концентрація кожного з яких дорівнювала 0,2 мг/л, пропускали

через неї зі швидкістю 0,5 мл/хв за допомогою перистальтичного насосу. Отримані результати ємності проскакування із суміші лантаноїдів наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5.

#### Ємність проскакування для лантаноїдів

Еле- мент	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$q_D$ , мкг/г	5,2	8,4	9,5	8,5	13,2	9,5	9,9	9,7	9,1	8,8	10,2	10,6	10,5	12,0

Таким чином, сумарна ємність проскакування становить 0,14 мг/г, чого більш ніж достатньо для сорбції надмалих кількостей лантаноїдів.

#### 3.4.2 Дослідження елювання адсорбованих іонів на колонці

Як було встановлено раніше, лантаноїди не адсорбуються на синтезованих матеріалах у кислому середовищі. До того ж попередні дослідження показали, що хлоридна кислота є кращим реагентом для відмивання полімерів після синтезу. Тому елюентом для колонки виступали розчини саме цієї кислоти. Для вивчення вилучення лантаноїдів через колонку зі швидкістю 0,5 мл/хв пропускали 40 мл розчину суміші лантаноїдів, концентрація кожного з яких дорівнювала 0,02 мг/л. Далі через колонку із тою самою швидкістю пропускали 3 мл розчину хлоридної кислоти. Ступені вилучення лантаноїдів з колонки розчинами HCl з різною концентрацією наведені в табл. 3.6. З отриманих значень видно, що більш ефективно сорбовані іони вилучаються більш концентрованою кислотою.



Таблиця 3.6

**Вилучення лантаноїдів за різних концентрацій елюента**

Елемент	<i>r</i> , %	
	<i>c</i> (HCl)=0,24 моль/л	<i>c</i> (HCl)=1,2 моль/л
La	90	93
Ce	91	96
Pr	82	98
Nd	85	98
Sm	85	99
Eu	87	98
Gd	83	97
Tb	79	98
Dy	83	97
Ho	82	95
Er	82	96
Tm	81	98
Yb	81	96
Lu	81	94

**3.4.3 Розробка методики вилучення і концентрування слідових кількостей європію із відновленої сировини SrI<sub>2</sub>**

В останні роки доповані галогеніди лужних і лужноземельних металів інтенсивно досліджуються як сцинтилятори для детектування іонізуючого випромінювання [155]. Найчастіше монокристали сцинтиляторів допують іонами Ce<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> чи Eu<sup>2+</sup>, тому що такі матеріали демонструють високі роздільну здатність та світлові виходи [156]. Одною з систем, що зараз найінтенсивніше досліджуються, є монокристали SrI<sub>2</sub>:Eu [157]. Важливою концепцією раціонального виробництва неорганічних сцинтиляторів є повторна переробка відходів, що утворилися при обробці отриманих матеріалів, для

використання їх як сировини у наступних партіях. Після очищення постає задача контролю залишкового вмісту допанта європію на досить низьких рівнях, яка є нетривіальною для інструментальних методів аналізу, тому виникає потреба попередньої пробопідготовки. Сорбційне концентрування є найлегшим шляхом для досягнення необхідних меж виявлення. Тому було розроблено методику пробопідготовки таких зразків із застосуванням сорбенту 19.1 з найкращими сорбційними характеристиками для подальшого визначення європію у зразках відновленої сировини  $\text{SrI}_2$  методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою

Оскільки монокристали  $\text{SrI}_2$  допують європієм у ступені окиснення +2, необхідно окиснити європій перед сорбційним вилученням. Більш того, необхідно позбавитись від йодид-іонів у розчині, оскільки, як показали результати дослідження введено/знайдено (табл. 3.7), вміст цих іонів чинить негативний вплив на адсорбцію європію у колонці. Вірогідно, у розчині відбувається формування комплексів європію з йодид-іонами [158], що не дисоціюють через великий надлишок цього аніона, через що європій не зв'язується з сорбентом.

Оскільки стандартний окисно-відновний потенціал  $E^\circ$  пар  $\text{NO}_3^-/\text{N}_2\text{O}_4$  та  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  дорівнює відповідно + 0,80 та + 0,96 В, в той час як  $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = + 0.54$  В і  $E^\circ(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = - 0.36$  В [159],  $\text{HNO}_3$  має термодинамічну схильність до окиснення як  $\text{I}^-$ , так і  $\text{Eu}^{2+}$ . Так як нітрат-іони у розчині, як видно з табл. 3.7, не перешкоджають сорбції європію на колонці, найбільш зручним методом вилучення йодиду з розчину і водночас окиснення європію можна вважати обробку проби нітратною кислотою.

Дослідження введено/знайдено проводили наступним чином: через колонку зі швидкістю 0,5 мл/хв пропускали 100 мл води, або розчину  $\text{SrI}_2$  з концентрацією 100 г/л, або розчину  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  з концентрацією 62 г/л, що містили європій у концентрації 0,001 мг/л (це відповідає вмісту  $\text{Eu}$  у  $\text{SrI}_2$   $1 \cdot 10^{-6} \%_{\text{мас.}}$ ) та мали рН 6. Потім через колонку пропускали 10 мл деіонізованої води з тією ж швидкістю. Для десорбції європію через колонку пропускали 5 мл

розчину HCl з концентрацією 1,2 моль/л та збирали елюат у мірну колбу місткістю 5 мл. Таким чином досягали концентрування європію у 20 разів.

Таблиця 3.7

**Результати дослідження введено/знайдено з різних розчинів**

Фон	Введено Eu, $10^{-6}$ %	Знайдено Eu, $10^{-6}$ %			$\bar{x} \pm \varepsilon$ , $10^{-6}$ %
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	
Вода	–	<0,1	<0,1	<0,1	–
	1,0	0,95	0,97	0,99	0,97±0,05
SrI <sub>2</sub>	–	<0,1	<0,1	<0,1	–
	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	–
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	<0,1	<0,1	<0,1	–
	1,0	0,98	0,965	0,94	0,96±0,05

Запропоновано наступну методику визначення європію у SrI<sub>2</sub> на рівнях біля  $1 \cdot 10^{-6}$  %<sub>мас.</sub>. Наважку SrI<sub>2</sub> масою 10 г переносять у хімічний стакан, додають 10 мл води і 8 мл концентрованої нітратної кислоти. Суміш обережно нагрівають до повного видалення пари йоду та знебарвлення. Далі її охолоджують до кімнатної температури, додають ще 75 мл води та доводять кислотність суміші до рН 6 за допомогою розчину NaOH. Отриманий розчин переводять у мірну колбу місткістю 100 мл, а далі пропускають через колонку зі швидкістю 0,5 мл/хв. Потім через колонку пропускають 10 мл деіонізованої води з тією ж швидкістю і 5 мл 1,2 моль/л розчину HCl та збирають елюат у мірну колбу на 5 мл. Концентрацію європію вимірюють за допомогою АЕС-ІЗП.

Для такої процедури також було перевірено вилучення європію за допомогою введено/знайдено. Результати наведено в табл. 3.8.

Границю визначення можна знизити масштабуванням колонки, або збільшенням наважки йодиду стронцію, або збільшенням кількості розчину, який пропускають через колонку.

Таблиця 3.8

**Результати дослідження введено/знайдено після кислотного  
розкладання SrI<sub>2</sub>**

Введено Eu, 10 <sup>-6</sup> %	Знайдено Eu, 10 <sup>-6</sup> %			$\bar{x} \pm \varepsilon$ , 10 <sup>-6</sup> %
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
–	<0,1	<0,1	<0,1	–
1,0	0,95	0,925	0,97	0,95±0,06

**Висновки до розділу 3**

1. Кополімери стирену та дивінілбензену, отримані за підходом «трепінг», що містять ліганди кармінову кислоту та Алізариновий червоний С, являють собою агломерати сферичних часток діаметром 2-6 мкм зі щільною поверхнею. На відміну від кополімерів метакрилової кислоти та етиленглікольдиметакрилату, питома площа поверхні яких знаходилась в діапазоні 140-500 м<sup>2</sup>/г, кополімери стирену та дивінілбензену характеризуються значно меншою питомою площею поверхні: 4-20 м<sup>2</sup>/г, що вказує на гелеподібний тип цих матеріалів.
2. Як і для кополімерів метакрилової кислоти та етиленглікольдиметакрилату, ізотерми адсорбції іонів Gd(III) на кополімерах стирену та дивінілбензену краще описуються моделлю Фрейндліха, проте останні характеризуються більш високими значеннями максимальної сорбційної ємності. Причиною цього є більша спорідненість обраних лігандів до дивінілбензенстирольної матриці, яка полягає у додатковій стабілізації молекул лігандів полімерними ланцюгами за рахунок стекінг-взаємодії ароматичних кілець.
3. Імпринтинг-ефект спостерігається для кополімерів стирену та дивінілбензену зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, тоді як для кополімерів метакрилової кислоти та етиленглікольдиметакрилату імпринтинг ефект вже не проявлявся при ступенях зшивання < 80,0 %<sub>мольн.</sub>. Кополімери

стирену та дивінілбензену з лігандом карміноювою кислотою зі ступенем зшивання 40,0 %<sub>мольн.</sub> (матеріали 18.3 та 18.4) демонструють дещо вищі коефіцієнти розподілу порівняно з полімерами 18.1 та 18.2 (ступінь зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>), тоді як для полімерів 19.1-19.4 з лігандом Алізариновий червоний С спостерігається зворотна тенденція. Це можна пов'язати з більшою кількістю функціональних гідроксилів у молекулі кармінової кислоти, порівняно з Алізариновим червоним С, через що внесок неселективного зв'язування збільшується. Таким чином ліганд Алізариновий червоний С є більш ефективним для імпринтингу в таких полімерах.

4. Для іон-імпринтованого кополімеру стирену та дивінілбензену з Алізариновим червоним С зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub> ємність проскакування лантаноїдів становить 0,14 мг/г, що вказує на можливість застосування матеріалу для аналітичного концентрування цих елементів. Елюювання лантаноїдів з колонки зі ступенем вилучення > 90 % досягається одноразовим пропусканням 3 мл розчину НСІ з концентрацією 1,2 моль/л.
5. Розроблено методику визначення слідових кількостей європію у відновленій сировині для вирощування монокристалів SrI<sub>2</sub>, що включає стадію попереднього концентрування іонів європію на колонці з іон-імпринтованим сорбентом – кополімером стирену та дивінілбензену з Алізариновим червоним С зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>. Розроблений матеріал дозволяє кількісно вилучати європій з високомінералізованих (10 %) розчинів. Нижня межа визначення європію в сировині для вирощування монокристалів SrI<sub>2</sub> методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою із застосуванням розробленої методики становить  $1 \cdot 10^{-7}$  %<sub>мас.</sub>

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [113-115, 118].

## РОЗДІЛ 4

### СОРБЕНТИ З КОВАЛЕНТНО ТА НЕКОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМИ ЛІГАНДАМИ

#### 4.1 Підбір матриць для нековалентного закріплення ТОДГА

ТОДГА – один з найбільш ефективних екстрагентів, який розглядають для вилучення трьохвалентних актиноїдів та лантаноїдів з ВРРВ [160]. Також, крім екстракційних систем, стаціонарні фази для екстракційної хроматографії на основі ТОДГА демонструють високу ефективність вилучення цих елементів [161]. Але сорбційні властивості матеріалів, що являли б собою інертні матриці кополімерів Сти і ДВБ з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА, всебічно не вивчалися.

Перш за все, необхідно було протестувати поведження сорбентів з ТОДГА на стирен-дивінілбензенових носіях. Для цього спочатку дослідили залежність ступеня вилучення від рН та ізотерму адсорбції полімеру ТЕСТ, що являв собою гранули кополімеру Сти та ДВБ, імпрегновані ТОДГА [119]. Властивості сорбентів вивчали по відношенню до Європію.

Дослідження залежності сорбційних властивостей від рН розчину здійснювали у широкому діапазоні кислотності: крім розчинів нітратної кислоти з концентраціями 6,0 – 0,5 моль/л досліджували також розчини з рН 1,0 – 7,0. До наважки сорбенту масою 50 мг додавали 20 мл досліджуваного розчину з концентрацією Європію 20 мг/л. Розчини  $\text{HNO}_3$  готували розведенням відповідної аліквоти концентрованої нітратної кислоти. Отримані суміші струшували протягом 3 годин. Як і очікувалося [162], найвищий ступінь вилучення (близько 100 %) спостерігався для концентрованих розчинів нітратної кислоти (рис. 4.1 (а)). Але необхідно зазначити, що ступінь вилучення також збільшувався при збільшенні рН від 2,0 до 7,0.

Для отримання ізотерми адсорбції до наважок сорбенту масою 0,05 г додавали 20 мл розчину Європію з концентрацією від 2 до 140 мг/л. Сорбцію проводили з 1 моль/л розчину нітратної кислоти. Далі експеримент проводили

як зазначено вище. Ізотерма адсорбції (рис. 4.1 (б)) краще описується рівнянням Ленгмюра. Отримані наступні параметри апроксимації:  $q_{max} = 0,048$  ммоль/г;  $K_L = 949$  л/ммоль;  $R^2 = 0,988$ .

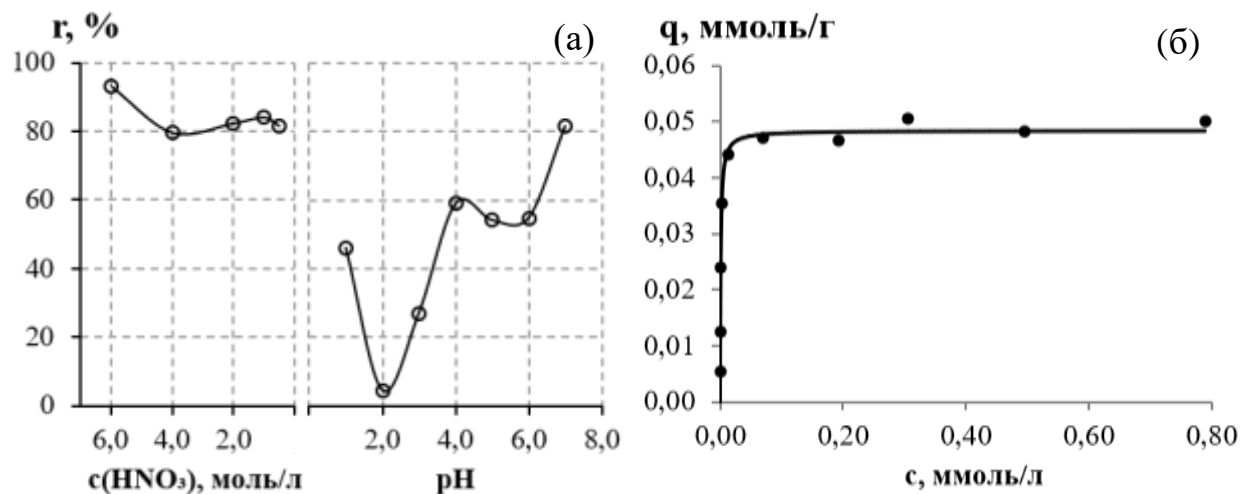


Рисунок 4.1. Сорбційні властивості полімеру ТЕСТ: (а) залежність ступеня вилучення  $\text{Eu}(\text{III})$  від рН; (б) ізотерма адсорбції.

Таким чином, сорбенти на основі кополімерів Сти і ДВБ з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА здатні ефективно вилучати європій з водних розчинів [119]. Наступним етапом дослідження було вивчення сорбційних властивостей полімерів різного типу, імпрегнованих ТОДГА, по відношенню до іонів  $\text{Eu}(\text{III})$  [120]. В табл. 4.1 наведено перелік отриманих матеріалів. Верхня межа питомої площі поверхні становила  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Таблиця 4.1

**Матеріали для вилучення іонів Eu(III)**

Шифр сорбенту	Матриця	Розмір гранул, мм
C1099	ПОРОЛАС – Т(1)	0,063-0,1
C1101	ПОРОЛАС – Т(2)	0,063-0,1
C1103	ТВЕКС (відмитий)	0,063-0,1
C1141	ТВЕКС (відмитий)	0,1-0,16
C1117	TRISKEM (відмитий)	0,1-0,16

Матриці ПОРОЛАС – неіоногенні пористі сорбенти для неполярних органічних речовин, що отримують суспензійною полімеризацією дивінілбензену та стирену у присутності пороутворювача з наступним кондиціонуванням для надання гідрофільності його поверхні. Т(1) та Т(2) відрізняються пороутворювачами [163].

Матриця ТВЕКС – твердий екстрагент, продукт суспензійної кополімеризації стирену та дивінілбензену з використанням пороутворювача та з введенням трибутилфосфату як активної фази екстрагента [164]. Перед використанням матриці трибутилфосфат відмивали.

Матриця TRISKEM – твердий екстрагент TRU RESIN на основі поліметакрилатів, відмитий від активної фази [165]. Таким чином, сорбент C1117 є аналогом смоли DGA RESIN виробництва TRISKEM [166].

**4.2 Характеризація сорбентів**

Дані для сорбенту C1141 опущені, оскільки він є повним аналогом C1103, тільки з більшим розміром гранул.

**4.2.1 Морфологія поверхні сорбентів**

На рис. 4.2 наведено мікрофотографії досліджуваних матеріалів.



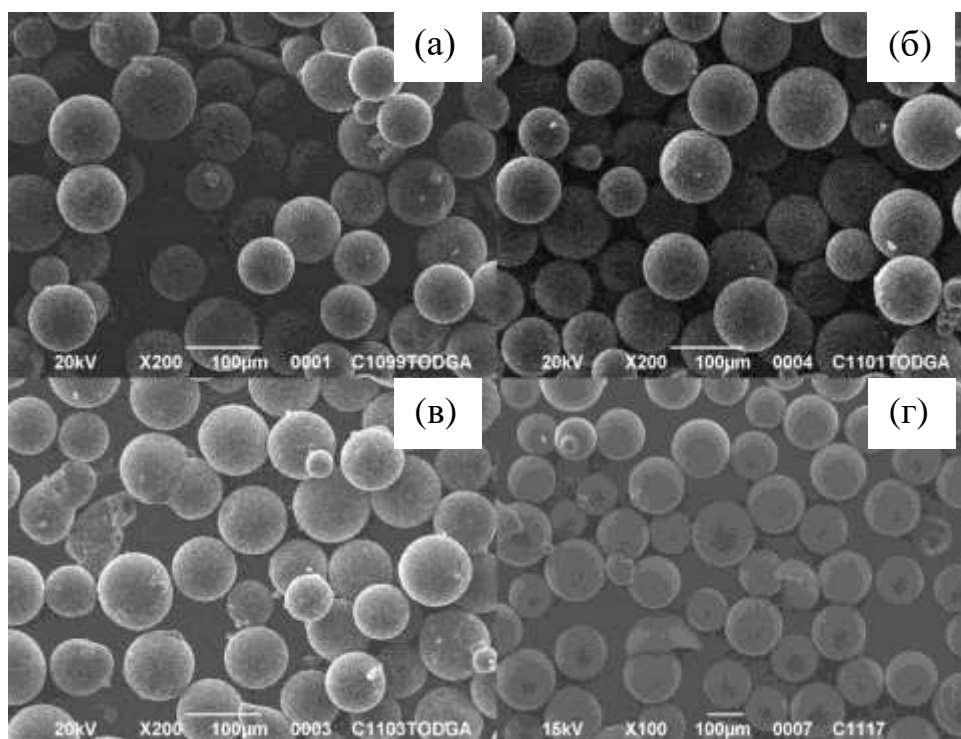


Рисунок 4.2. Мікрофотографії гранул сорбентів на матриці: (а) – С1099, (б) – С1101, (в) – С1103, (г) – С1117.

Як видно, процес імпрегнування не призводить до руйнування чи агрегації частинок полімерів.

#### 4.2.2 Інфрачервоні спектри

ІЧ-спектри сорбентів та їхніх основ наведено на рис. 4.3 – 4.6. В спектрах матеріалів С1099, С1101 та С1103 (рис. 4.3 – 4.5) реєструється смуга поглинання валентних коливань зв'язку С=О амідної групи ТОДГА при  $1651\text{ см}^{-1}$  та інтенсивна смуга поглинання валентних асиметричних коливань зв'язку С–О–С при  $1119\text{ см}^{-1}$ , які відсутні на спектрах основ, а також набір смуг при  $2949$ ,  $2922$  та  $2852\text{ см}^{-1}$ , що відносяться до симетричних та асиметричних валентних коливань С–Н метильних та метиленових груп, які набагато інтенсивніші на спектрах сорбентів за рахунок вуглеводневих замісників ТОДГА. Крім того, у спектрах спостерігаються смуги поглинання валентних коливань С–Н ( $3084$ ,  $3047$ ,  $3016\text{ см}^{-1}$ ) та С=C ( $1510$ ,  $1452$ ,  $1373\text{ см}^{-1}$ ) ароматичного кільця, що обумовлені полімерним каркасом смол.

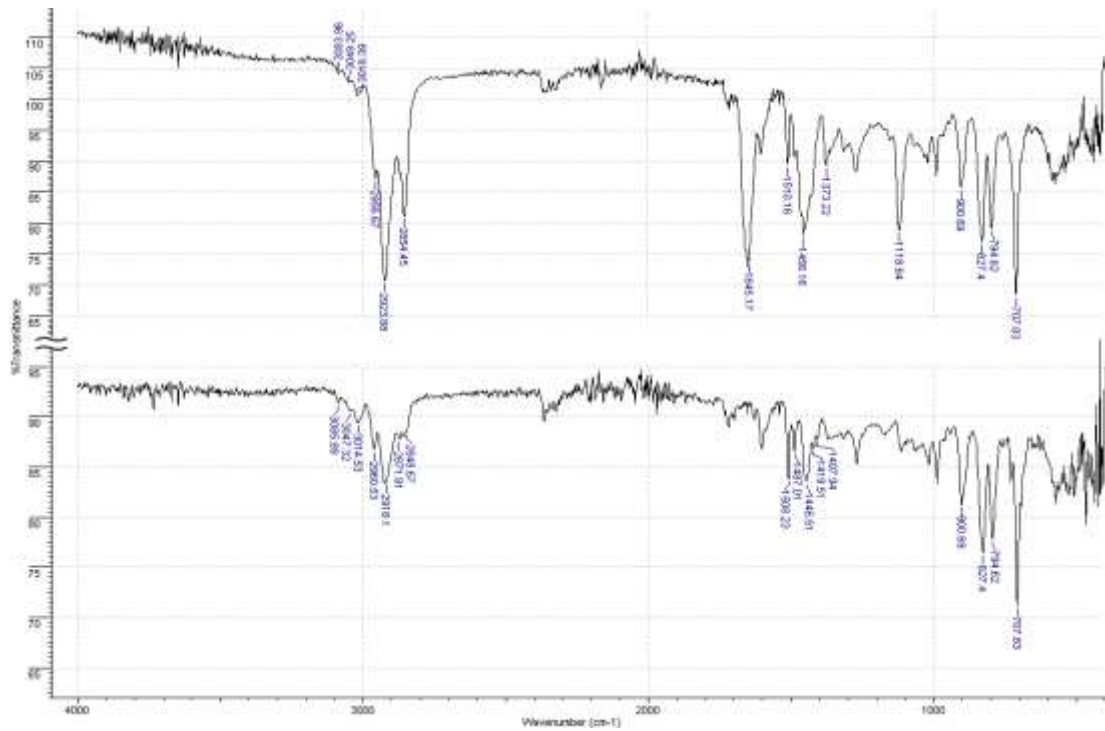


Рисунок 4.3. ІЧ-спектри сорбентів: (а) – С1099, (б) – матриці ПОРОЛАС – Т(1).

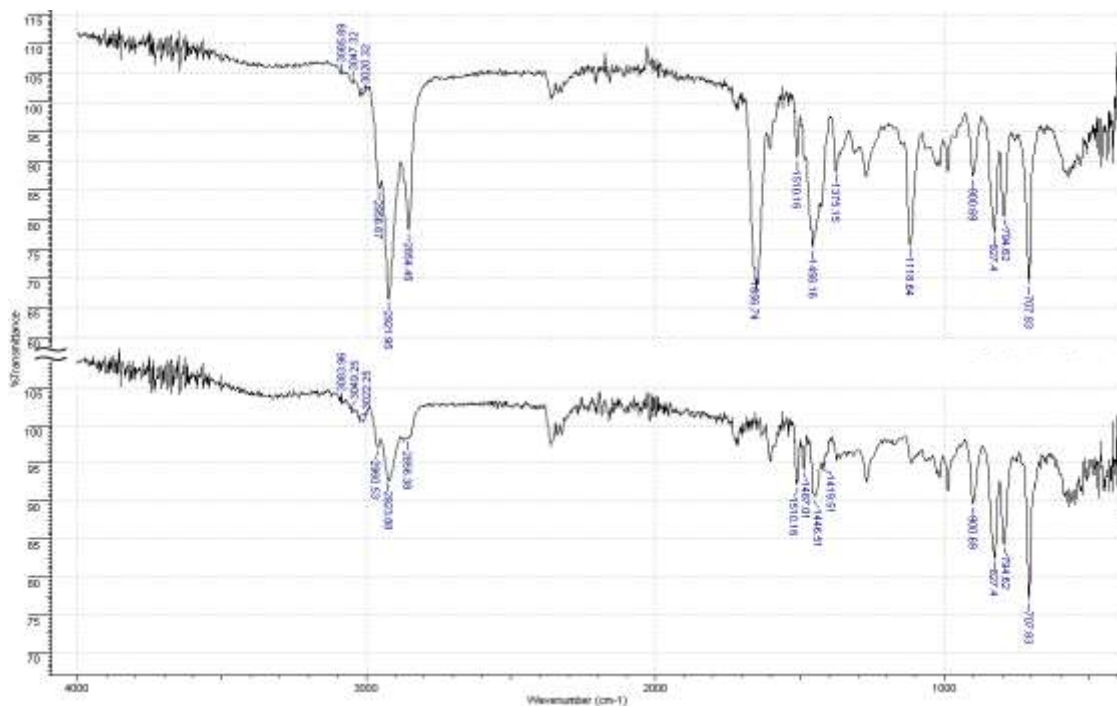


Рисунок 4.4. ІЧ-спектри сорбентів: (а) – С1101, (б) – матриці ПОРОЛАС – Т(2).

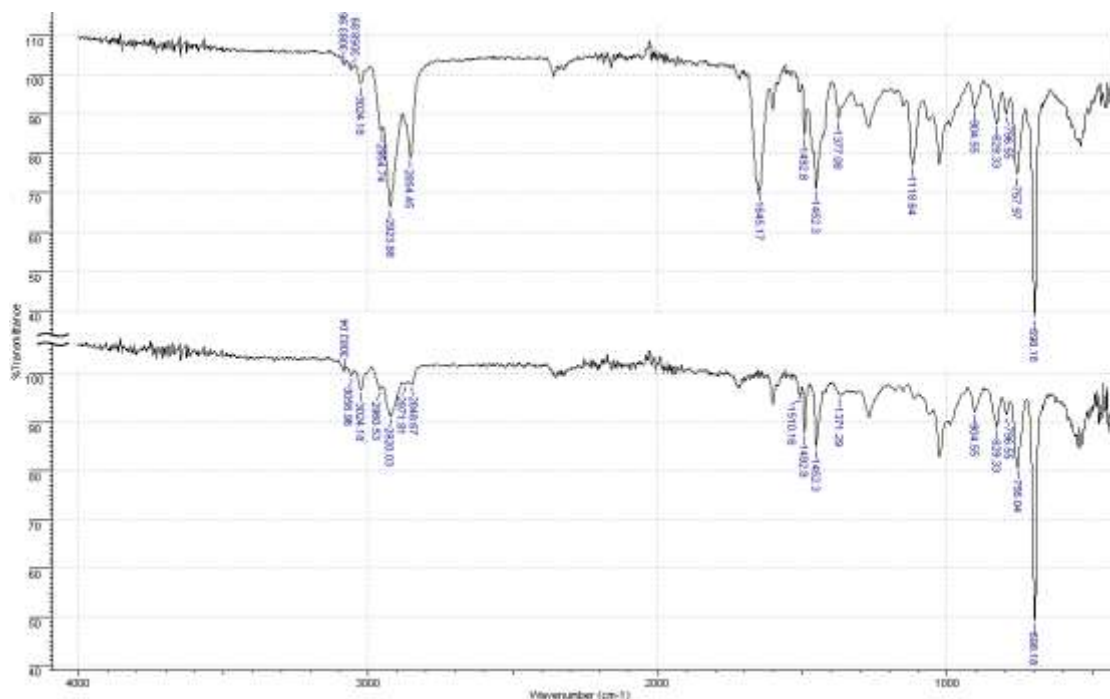


Рисунок 4.5. ІЧ-спектри сорбентів: (а) – С1103, (б) – матриці ТВЕКС.

У спектрі матеріалу С1117 (рис. 4.6), окрім смуги поглинання валентних коливань групи  $C=O$  при  $1648\text{ cm}^{-1}$ , що належить ТОДГА, реєструється смуга поглинання цієї ж групи при  $1726\text{ cm}^{-1}$ , що відноситься вже до складного ефіру полімерної матриці сорбенту. Така ж смуга, наприклад, спостерігається у спектрі поліметилметакрилату при  $1734\text{ cm}^{-1}$  [167]. Широка смуга при  $1142\text{ cm}^{-1}$  – це перекривання асиметричних валентних коливань зв'язків  $C-O$  різних угруповань: простого ефіру  $C-O-C$  ТОДГА та складного ефіру  $C-C(=O)-O$  і  $O-C-C$  метакрилатної основи. Широкі смуги при  $2954$ ,  $2925$  та  $2854\text{ cm}^{-1}$  відповідають симетричним та асиметричним валентним коливанням  $C-H$  метильних та метиленових груп, у той час як смуга при  $1464\text{ cm}^{-1}$  відноситься до асиметричних, а при  $1383\text{ cm}^{-1}$  – до симетричних деформаційних коливань  $C-H$  метильних груп полімерної матриці та ТОДГА. Набір малоінтенсивних смуг у діапазоні  $1350 - 1150\text{ cm}^{-1}$ , що спостерігається внаслідок скручування та виляння метиленових груп, є характерним для кислот, амідів і естерів з довгими вуглецевими ланцюжками.

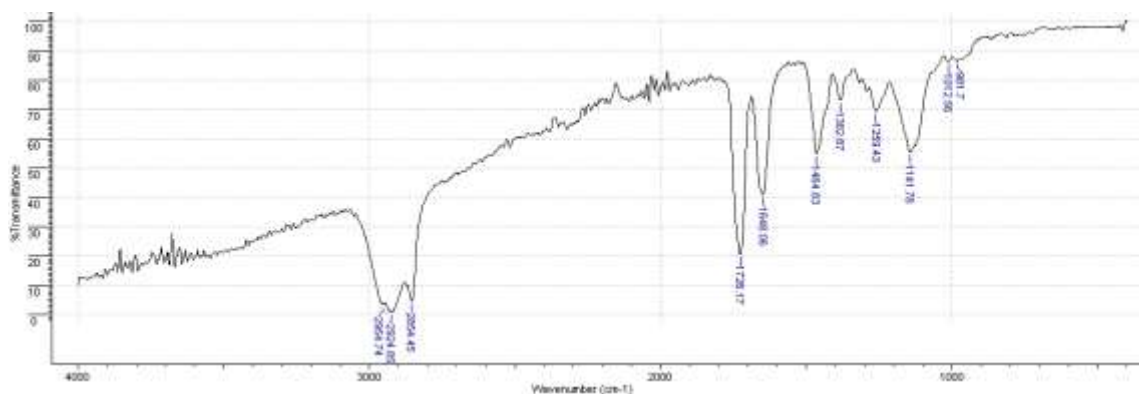


Рисунок 4.6. ІЧ-спектр сорбенту С1117.

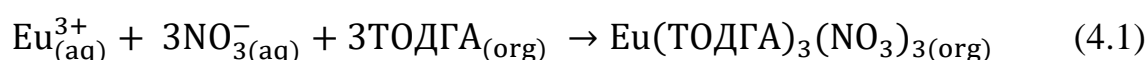
### 4.3 Вивчення сорбційних властивостей матеріалів у статичних умовах

У статичних умовах не вивчали сорбент С1141, оскільки він є повним аналогом С1103, тільки з більшим розміром гранул.

#### 4.3.1 Вивчення залежності ступеня сорбції європію від рН розчину

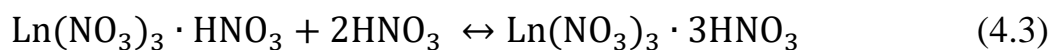
Залежність ступеня сорбції від кислотності середовища досліджували у розчинах нітратної кислоти з концентраціями 6,0-0,5 моль/л та при рН 1,0-7,0. Концентрація європію у розчинах становила 20 мг/л. Отримані криві наведено на рис. 4.7.

Встановлено, що екстракційне вилучення Eu з ТОДГА у присутності нітратної кислоти відбувається за наступною схемою [168]:



Звідси випливає, що ступінь вилучення європію повинен збільшуватися зі збільшенням концентрації нітратної кислоти, оскільки екстракція відбувається за іон-парним механізмом, тож вилученню сприяє висока концентрація аніона у розчині, що і спостерігається на рис. 4.7.

Однак необхідно взяти до уваги, що у нітратнокислих розчинах лантаноїди зв'язані у комплексні сполуки будови  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$  та  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{HNO}_3$  [169]:



Тобто, рівняння (4.1) слід переписати наступним чином:

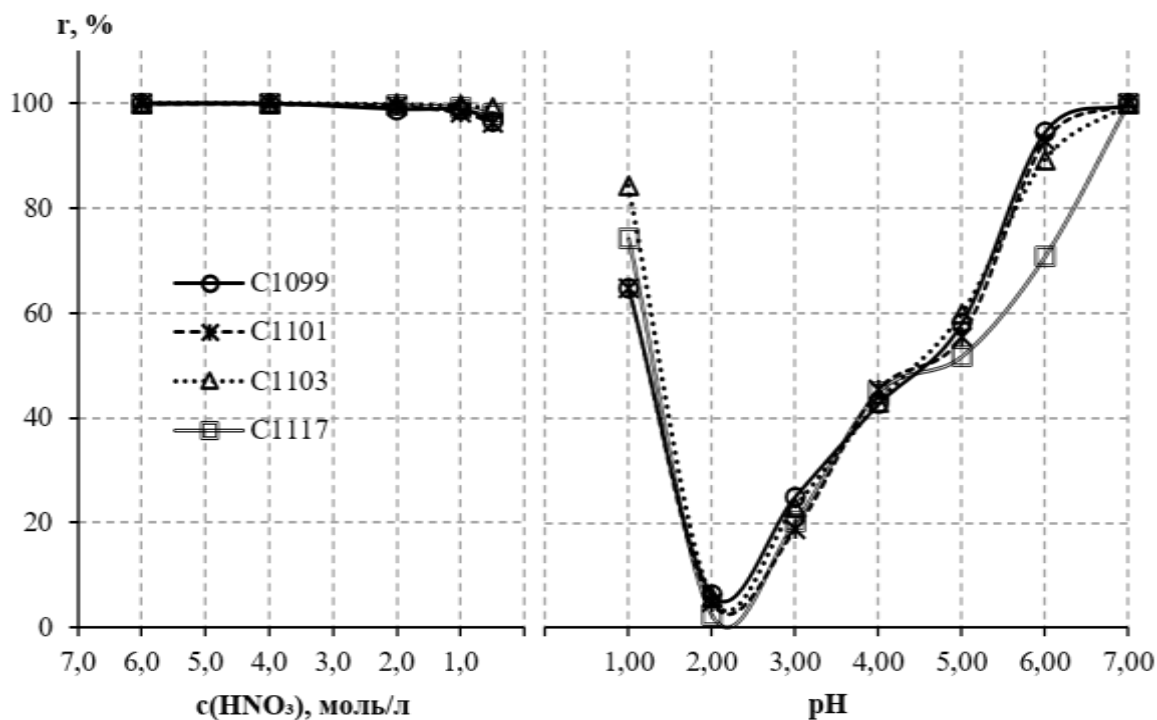
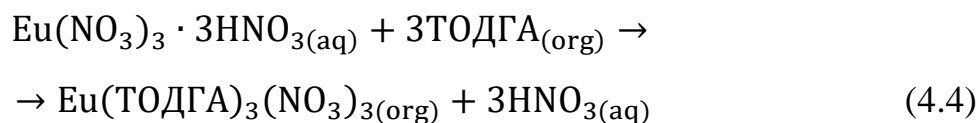
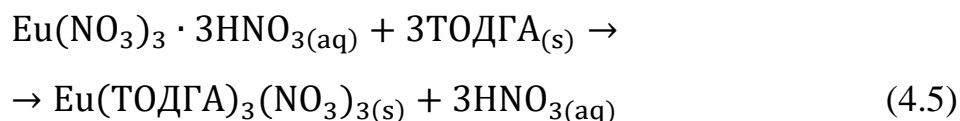


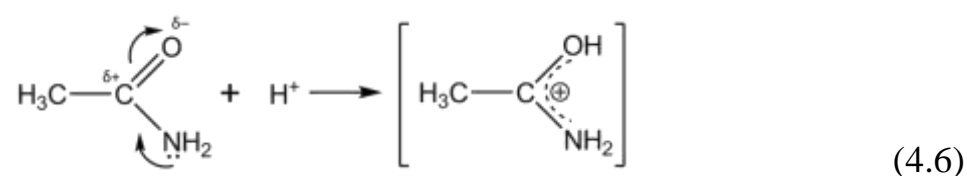
Рисунок 4.7. Залежність ступеня вилучення Eu від кислотності розчину для різних сорбентів. Наважка сорбенту: 50 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 3 год.

Таким чином, не тільки кислотність розчину загалом, а і вміст аніона впливають на зв'язування Європію ТОДГА. На користь цього говорить і той факт, що у ряду розчинів: нітратна кислота з рН 1,0 ( $c \approx 0,1$  моль/л); нітратна кислота ( $c \approx 0,1$  моль/л) + 0,9 моль/л нітрату калію, рН 1,0; нітратна кислота з концентрацією 1 моль/л ступінь вилучення становить 84,3 %, 99,6 % та 100,0 % відповідно; тобто у двох розчинах з однаковою концентрацією нітрату, але різним рН, вилучення однакове, в той час як у розчинах з однаковим рН ступінь вилучення вище там, де більша концентрація нітрату. Спираючись на все

вищесказане, загально реакцію зв'язування європію імпрегнованим сорбентом у кислому середовищі можна представити у такому вигляді:



Хоча основні властивості ТОДГА дуже слабкі, так як це амід з третинними атомами нітрогену з довгими алкільними замісниками, все ж він здатен зв'язуватися з нітратною кислотою, що підтверджується екстракційними експериментами [170]. Амідні протонуються сильними кислотами за атомом кисню, оскільки катіон, що утворюється, стабілізований за рахунок мезомерії [171]:

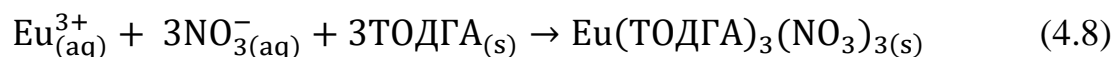


Тож амідний кисень, що бере участь в утворення комплексу з європієм, задіяний у цьому процесі. Тому, крім реакції зв'язування європію ТОДГА, може відбуватися конкуруючий процес протонування поверхні сорбенту:



де  $n$  варіюється від 1 до 4 в залежності від концентрації кислоти [170].

Тоді стає зрозумілим мінімальний ступінь вилучення за рН 2, адже за цієї кислотності у системі присутня найнижча концентрація  $\text{HNO}_3$  – порядку 0,01 моль/л, і надлишку нітратів у системі недостатньо для зв'язування європію у комплекс, тож на поверхні сорбенту переважно проходить реакція (4.7). Але з подальшим підвищенням рН концентрація іонів  $\text{H}^+$ , а відповідно і нітратної кислоти, у розчині зменшується, в той же час концентрація нітрат-іона залишається постійною та набагато нижчою, ніж у нітратнокислих розчинах, і процес (4.7) перестає заважати. Тому далі ступінь вилучення європію знову підвищується і досягає 100 % при рН 7, а вилучення відбувається вже за іншою схемою:



Очевидно, що значну роль в утворенні комплексу ТОДГА з європієм відіграє природа аніона. Експериментальні та розрахункові дані показали [172], що Eu утворює гомолептичний катіонний комплекс з трьома молекулами ТОДГА, причому ТОДГА виступає як тридентатний ліганд. У свою чергу, протиіони розташовані у зовнішній сфері комплексу у «щілинах» між сусідніми молекулами диглікольаміду (рис. 4.8) у позиціях, при яких підтримується баланс між силами іонного притягання та відштовхування [173].

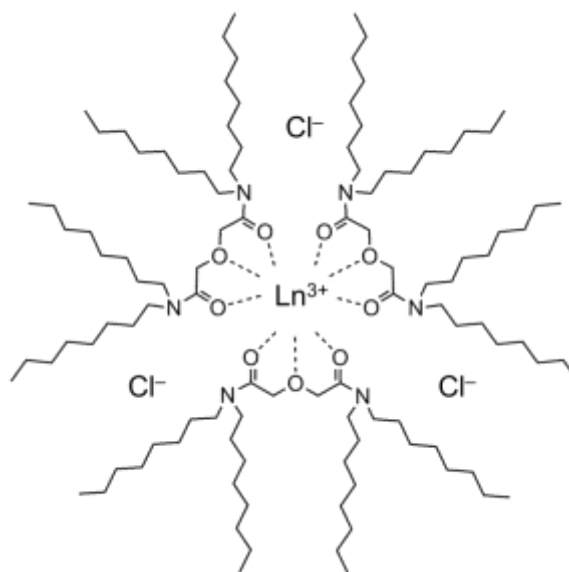


Рисунок 4.8. Схематичне зображення будови комплексу  $\text{Ln}(\text{ТОДГА})_3\text{Cl}_3$ .

Екстракційні експерименти показали [174], що вилучення лантаноїдів можливе як з нітратного, так і з хлоридного та сульфатного середовищ, однак, щоб досягти 100 % ступеня вилучення європію з розчину, достатньо концентрації нітратів на порядок меншої, ніж хлоридів чи сульфатів за тієї ж концентрації європію. Така спорідненість до нітратів може бути пов'язана з тим фактом, що в цьому ряду аніонів нітрат-іон найменше гідратований ( $\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{NO}_3^-) = -314$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{Cl}^-) = -381$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}) = -1059$  кДж/моль [175]), тому йому легше подолати відштовхування вуглеводневих ланцюгів ліганду. Також він може бути додатково стабілізований слабкими водневими зв'язками з групами СН, яких утворюється по сім з кожним аніоном нітрату, та лише по чотири з хлорид-іонами [173]. Ці ж закономірності можуть бути перенесені і на адсорбцію

твердими частинками, імпрегнованими ТОДГА. Наприклад, вилучення лантаноїдів та актиноїдів із хлоридного середовища смолою, що містила ТОДГА, покращувалося на декілька порядків, коли розчини містили Fe, Ga, In, Tl чи Bi, що пов'язано із заміною хлориду у зовнішній сфері комплексу більш гідрофобними аніонами  $MCl_4^-$  [176].

#### 4.3.2 Ізотерми адсорбції європію

Концентрацію європію у розчинах варіювали від 20 до 250 мг/л, розчини містили 1 моль/л нітратної кислоти. Отримані залежності  $q - c$  були проаналізовані моделями ізотерм Ленгмюра та Фрейндліха за допомогою нелінійної апроксимації. Результати наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

#### Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями ізотерм адсорбції

Ізотерма	Параметри	Шифр сорбенту			
		C1099	C1101	C1103	C1117
Ленгмюра	$K_L$ , л/ммоль	1110	1120	846	357
	$q_{max}$ , ммоль/г	0,067	0,074	0,17	0,14
	$R^2$	0,950	0,946	0,980	0,983
Фрейндліха	$K_F$ , ммоль/г	0,071	0,078	0,18	0,17
	$n$	12	12	8,4	6,0
	$R^2$	0,782	0,705	0,807	0,877

З таблиці видно, що найкраще експериментальні дані описує модель Ленгмюра. Ця модель передбачає одношарову адсорбцію, при цьому адсорбція відбувається лише на фіксованій кількості центрів, що є рівнозначними, та між адсорбованими частками не відбувається жодних взаємодій. Виходячи зі



значень  $q_{max}$ , що визначають максимальну сорбційну ємність сорбенту, можна дійти висновку, що найкращі сорбційні властивості має сорбент С1103 з матрицею ТВЕКС, максимальна сорбційна ємність якого навіть трохи більша за сорбційну ємність сорбенту С1117 з матрицею TRISKEM. До того ж слід зазначити, що  $q_{max}$  сорбенту С1103 наближена до теоретичного значення цієї величини, яке становить 0,23 ммоль/г (якщо припустити, що всі імпрегновані молекули ТОДГА задіяні у зв'язуванні європію у стехіометричному співвідношенні 3:1).

Експериментальні результати, апроксимовані моделлю Ленгмюра, наведено на рис. 4.9.

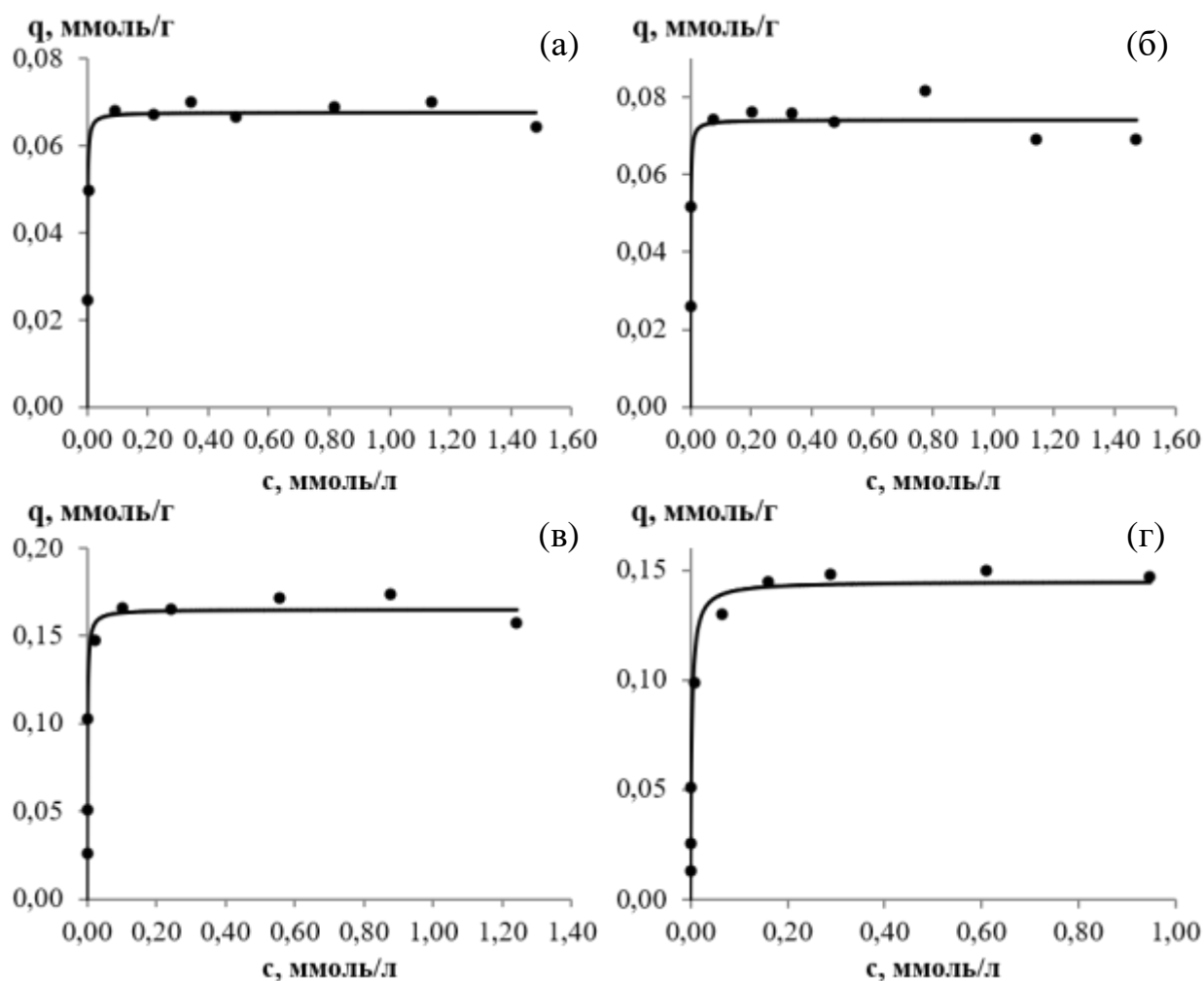


Рисунок 4.9. Ізотерми адсорбції сорбентів: (а) – С1099, (б) – С1101, (в) – С1103, (г) – С1117. Наважка сорбенту: 50 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 3 год.

Усі ізотерми можна віднести до Н-типу [137]: для них є характерною практично вертикальна ділянка при низьких концентраціях. Це свідчить про дуже високу спорідненість сорбенту до адсорбтиву та додатково підтверджує хемосорбцію на поверхні сорбенту. Наявність довгого плато також вказує на однозначність механізму адсорбції – після повного насичення верхнього шару сорбенту не відбувається додаткових взаємодій між адсорбованими частинками, чи зміни структури адсорбуючої поверхні.

Додатково були перевірені сорбційні властивості матриць ПОРОЛАС-Т(1), ПОРОЛАС-Т(2) та ТВЕКС (відмитий від ТБФ) виробництва ДП «Смоли». Концентрацію Європію у розчинах для сорбції на матрицях варіювали від 0,1 до 10,0 мг/л. Однак досліджувані полімери не сорбували цільовий іон. Навіть при найнижчій концентрації Європію 0,1 мг/л ступінь вилучення був практично нульовим. Отже за сорбційні характеристики досліджуваних матеріалів відповідає саме імпрегнований ліганд.

### ***4.3.3 Кінетика адсорбції Європію матеріалом С1103***

Кінетику процесу сорбції вивчали для сорбенту з найвищою сорбційною ємністю С1103. При дослідженні кінетики сорбції до наважки сорбенту додавали розчин Європію з концентрацією 20 мг/л на фоні 1 моль/л нітратної кислоти та струшували протягом різних проміжків часу. Залежність розрахованої сорбційної ємності від часу сорбції апроксимували різними кінетичними моделями за допомогою нелінійного методу найменших квадратів. Результат наведено на рис. 4.10.

Як видно, модель Єловича, що описує хемосорбцію на дуже гетерогенних поверхнях, та модель Вебера-Морріса, що припускає лінійність ізотерми адсорбції [177], не підходять для описання отриманих даних. Найкраще кінетику адсорбції іонів  $\text{Eu}$  на сорбенті С1103 описують моделі псевдо-першого порядку та Думвальда-Вагнера. Результати апроксимації експериментальних даних цими моделями, а також моделлю псевдо-другого порядку, наведені в табл. 4.3.

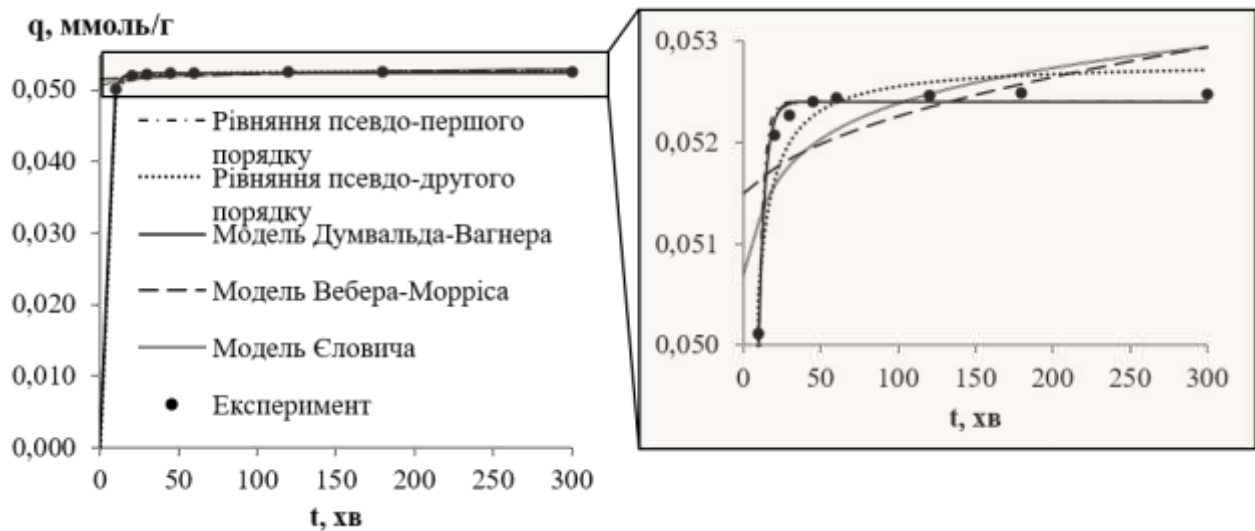


Рисунок 4.10. Порівняння експериментальних результатів та розрахованих відповідно до різних кінетичних моделей. Наважка сорбенту: 50 мг, аліквота розчину: 20 мл.

Таблиця 4.3

#### Розраховані кінетичні параметри для адсорбції європію матеріалом С1103

Модель	Параметри	Значення параметрів
Рівняння швидкості псевдо-першого порядку	$k_1, \text{хв}^{-1}$	0,31
	$q_e, \text{ммоль/г}$	0,052
	$R^2$	0,982
Рівняння швидкості псевдо-другого порядку	$k_2, \text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{хв})$	40,8
	$q_e, \text{ммоль/г}$	0,053
	$R^2$	0,880
Модель Думвальда-Вагнера	$K, \text{хв}^{-1}$	0,25
	$q_e, \text{ммоль/г}$	0,052
	$R^2$	0,990

І хоча рівняння псевдо-першого порядку та рівняння Думвальда-Вагнера дають майже ідентичні коефіцієнти апроксимації, перевагу все ж слід віддати другій моделі, оскільки константи рівняння псевдо-першого порядку є емпіричними величинами, які не мають строгого фізичного змісту, оскільки не

мають зв'язку з процесами, що лежать в основі адсорбції, та сильно залежать від експериментальних умов [177]. Отже, процес адсорбції Європію на матеріалі С1103 являє собою хемосорбцію, яка відбувається у три стадії. Першою стадією є швидка дифузія іонів до поверхні частинки. Тому спочатку швидкість сорбції дуже висока. На наступній стадії сорбований метал переходить з поверхні частинки сорбенту углиб, тобто відбувається внутрішньочастинкова дифузія. Це є найповільнішою, тобто швидкістю визначальною стадією всього процесу сорбції. На третій стадії відбувається адсорбція-десорбція у стані рівноваги.

#### 4.3.4 Конкурентна адсорбція лантаноїдів

Адсорбцію з суміші лантаноїдів також вивчали для сорбенту С1103. Експеримент проводили, як було описано. Вихідна концентрація кожного лантаноїда в суміші становила 2 мг/л. Отримані коефіцієнти розподілу показані на рис. 4.11.

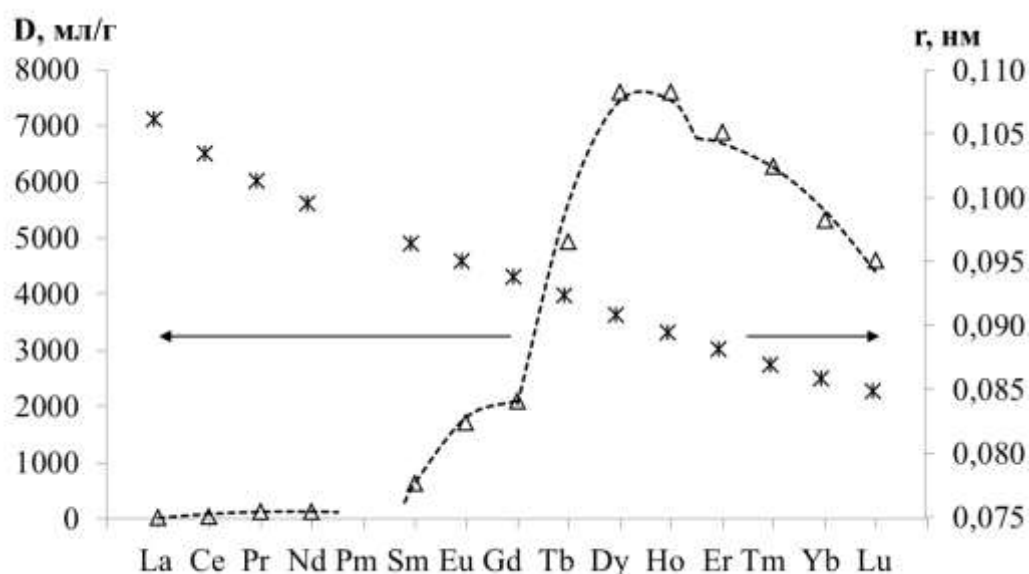


Рисунок 4.11. Коефіцієнти розподілу лантаноїдів на сорбенті С1103 (точки даних, з'єднані штриховою лінією; ліва шкала), а також іонні радіуси  $Ln^{3+}$  (зірочки; права шкала) [178]. Наважка сорбенту: 50 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 3 год.

Аналізуючи хід залежності  $D$  від атомного номера лантаноїда, можна знову побачити тетрадний ефект, як спостерігалось для імпринтованих сорбентів (розд. 2 і 3). Однак ця залежність сильно викривлена, оскільки на тетрадний ефект накладається дуже висока спорідненість сорбентів до важких лантаноїдів порівняно з легкими. Очевидно, що коефіцієнт розподілу зростає зі зменшенням радіуса іона (рис. 4.10). Це обумовлено хімічною структурою самого ТОДГА. З одного боку, молекула володіє достатньою гнучкістю, щоб подолати стеричне напруження, яке стає сильнішим при реорганізації навколо іона з меншим радіусом. З іншого, структурні елементи, які формують тридентатне угруповання, здатні набувати конформацію, за якої досягається високий ступінь комплементарності і максимально можлива спорідненість до катіона [179]. Таким чином, створюються сприятливі умови для скорочення та зміцнення зв'язків  $\text{Ln}-\text{O}$  уздовж всього ряду лантаноїдів. Водночас при більшому зближенні молекул ТОДГА навколо комплексоутворювача зовнішньосферні протиіони «відштовхуються» далі від нього, і разом зі зменшенням довжини зв'язків  $\text{Ln}-\text{O}_{(\text{ТОДГА})}$  довжина зв'язків  $\text{Ln}-\text{O}_{(\text{нітрат})}$  зростає [180]. Це може дещо дестабілізувати комплекси з найважчими лантаноїдами, що і спостерігається в останній тетраді  $\text{Er} - \text{Lu}$  на рис. 4.11. Таким чином, оптимальною суперпозиція всіх вищезазначених ефектів у процесі адсорбції полімерними носіями, імпрегнованими ТОДГА, є для лантаноїдів з іонним радіусом  $0,0894 \pm 0,0014$  нм.

#### **4.4 Вивчення сорбційних властивостей по відношенню до Європію і динамічному режимі**

Для дослідження сорбції у динамічному режимі використовували сорбент С1141. Він має склад, аналогічний сорбенту С1103, проте більший розмір частинок. Використання сорбенту з більшим розміром частинок дозволило пришвидшити протікання рідини через колонку та дало можливість не застосовувати насоси або інше додаткове обладнання для прокачування.

У порожню колонку насипали 0,2 г сорбенту. Розчин подавали під атмосферним тиском з використанням резервуару, що був під'єднаний зверху до колонки. Після кондиціонування через сорбент пропускали розчин з концентрацією європію 63,2 мг/л та відбирали фракції кожні 10 хвилин. Розчин протікав зі швидкістю 0,4 мл/хв., висота шару сорбенту становила 1,6 см.

За отриманими даними будували криву проскакування у координатах  $c/c_0 - t$  та аналізували її. Ємність проскакування  $q_D$  становила 8,3 мг/г, тоді як максимальна сорбційна ємність колонки  $q_0 = 25,6$  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). При цьому для апроксимації відкидали точки початкової прямолінійної ділянки кривої. Отримані дані не описували моделлю Кларка, так як вона базується на параметрах ізотерми Фрейндліха, що не є оптимальною для отриманих даних. Інші загальноживані моделі не застосовувалися, оскільки показано, що рівняння, відомі як моделі Томаса, Юн-Нельсона та Вольборської, є спрощеними формами рівняння Адамса-Бохарта та не можуть застосовуватися разом з ним для одного й того ж набору даних як незалежні моделі [181]. В таблиці 4.4 наведені отримані параметри обраних моделей, а також коефіцієнти кореляції.

З таблиці 4.4 випливає, що найкраще експериментальні результати описує ММКВ. Максимальна сорбційна ємність, розрахована за експериментальною кривою, та отримана відповідно до ММКВ, має близькі значення. Крива проскакування, апроксимована ММКВ, зображена на рис. 4.12.

Таблиця 4.4

**Параметри апроксимації експериментальних даних різними 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

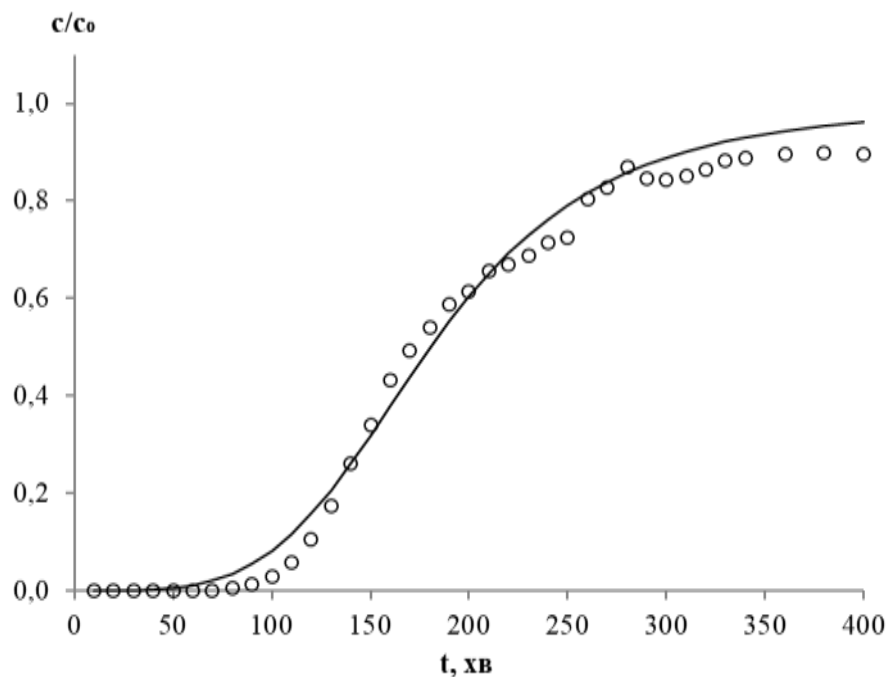


Рисунок 4.12. Крива проскакування сорбенту С1141.

Для дослідження ефективності вимивання європію з завантаженої колонки використовували 0,03 моль/л розчин лимонної кислоти у воді та 0,03 моль/л водний розчин BIS-TRIS. Ступінь вилучення європію з колонки становив 100 % та 88 % для лимонної кислоти та BIS-TRIS відповідно.

На основі матеріалу С1141 були виготовлені екстракційні колонки для концентрування європію та америцію з їх подальшим визначенням

радіометричним методом. Об'єм сорбенту у колонці становив  $0,5 \text{ см}^3$ , маса сорбенту –  $0,2 \text{ г}$ . Зразки колонок були передані в ДСП «Екоцентр», м. Чорнобиль для їх апробації на об'єктах, що містять радіонукліди.

У проведеному експерименті через колонку пропускали  $5,0 \text{ мл}$  розчину з об'ємною активністю  $^{241}\text{Am}$   $0,0117 \text{ Бк/мл}$  ( $0,059 \text{ Бк } ^{241}\text{Am}$ ) на фоні  $7 \text{ моль/л}$  нітратної кислоти. Потім колонку промивали  $5 \text{ мл}$  фонового розчину, та вимивали сорбований америцій  $5,0 \text{ мл}$  розчину  $0,25 \text{ моль/л}$  хлоридної кислоти. Швидкість пропускання та елюювання становила  $0,3\text{-}0,5 \text{ мл/хв}$ . В елюаті активність  $^{241}\text{Am}$ , визначена методом альфа-спектрометрії, дорівнювала  $0,056 \text{ Бк}$ , тобто ефективність екстракції становить  $95,0 \%$ . Також колонки виявили досить високу селективність до цільового радіонукліду.

#### 4.5 Сорбенти на основі каліксаренів, прищеплених на поверхню силікагелю

Ще одним класом органічних сполук, які на даний момент активно застосовуються у сорбційних матеріалах, є каліксарени [97]. Завдяки практично необмеженим можливостям для хімічної функціоналізації, ці макроцикли здатні ефективно розпізнавати та зв'язувати найрізноманітніші катіони, аніони, нейтральні молекули та органічні сполуки. Одним із прийомів створення сорбційних матеріалів на основі каліксаренів є ковалентне закріплення на поверхні силікагелю.

Наступна частина роботи присвячена порівнянню сорбційних властивостей полімерів з нековалентно закріпленими молекулами ТОДГА, та силікагелів з ковалентно прищепленими каліксаренами.

Досліджено сорбційні властивості двох матеріалів (рис. 4.13):

**5** – силікагель з прищепленим 5,11,17,23-тетракіс(дифенілфосфіноілметил)-25,27-біс-(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]ареном;

**6** – силікагель з прищепленим 5,11,17,23-тетракіс(ді-ізо-пропілфосфонілметил)-25,27-біс-(метоксикарбонілметокси)-калікс[4]ареном.



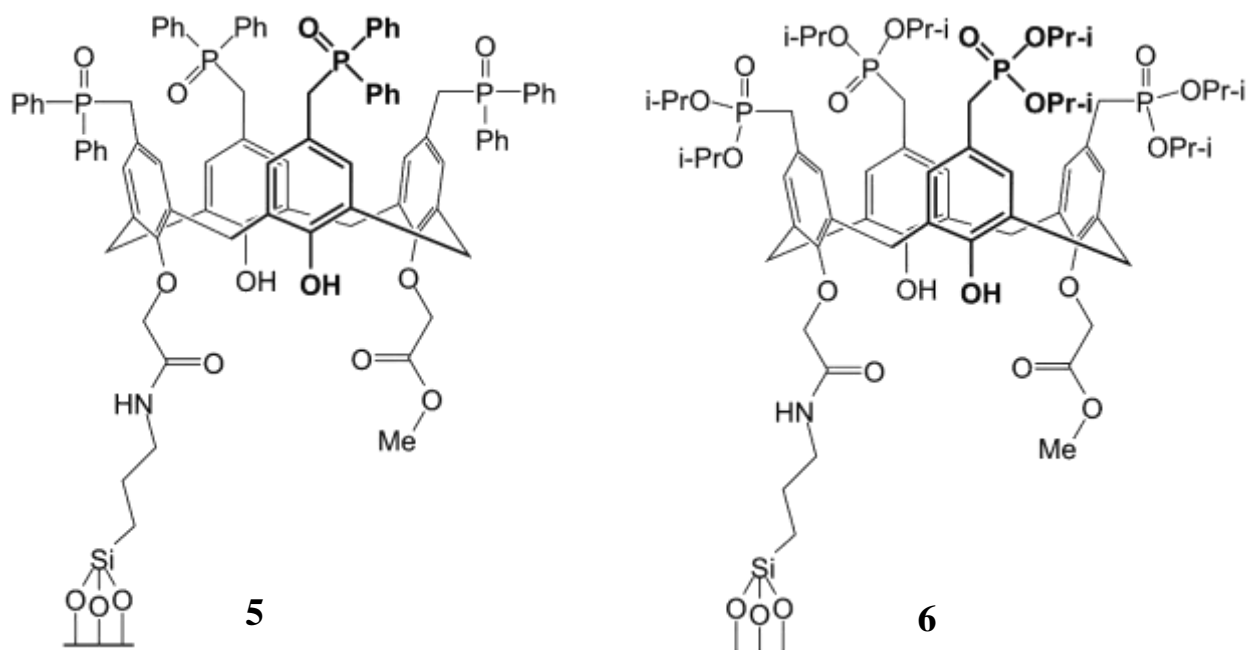


Рисунок 4.13. Структурні формули досліджуваних каліксаренів, прищеплених на поверхню силікагелю.

Експериментально встановлено, що сорбент **5** містить 0,173 ммоль/г, а сорбент **6** – 0,221 ммоль/г каліксарену [121].

#### 4.5.1 Вивчення залежності ступеня сорбції Європію від рН розчину

Дослідження залежності сорбційних властивостей від кислотності розчину здійснювали у діапазоні рН 2,0-7,0, а також з розчинів нітратної кислоти з концентрацією 1,0 та 4,0 моль/л. Вихідна концентрація Європію становила 2 мг/л. Залежність ступеня вилучення Європію від рН розчину наведена на графіках на рис. 4.14.

З кислих розчинів Європій практично не вилучається, очевидно, через конкуренцію з іонами  $H^+$ . Максимальний ступінь вилучення спостерігається при рН 6. Зниження сорбційної здатності матеріалу **6** за високих рН (рис. 4.14) свідчить про те, що у цих умовах відбуваються структурні зміни у молекулах прищеплених каліксаренів. Каліксарени здатні доволі легко змінювати свою конформацію [182, 183], а фенольні гідроксили у нижньому вінці мають помірні кислотні властивості і тому послідовно дисоціюють з підвищенням рН [184]. Оскільки це призводить до порушення внутрішньомолекулярних

водневих зв'язків та посилення електростатичного відштовхування, можлива дестабілізація конформації «конус» та підвищення ймовірності її зміни. У той же час фенільні 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 (рис. 4.14) не спостерігається.

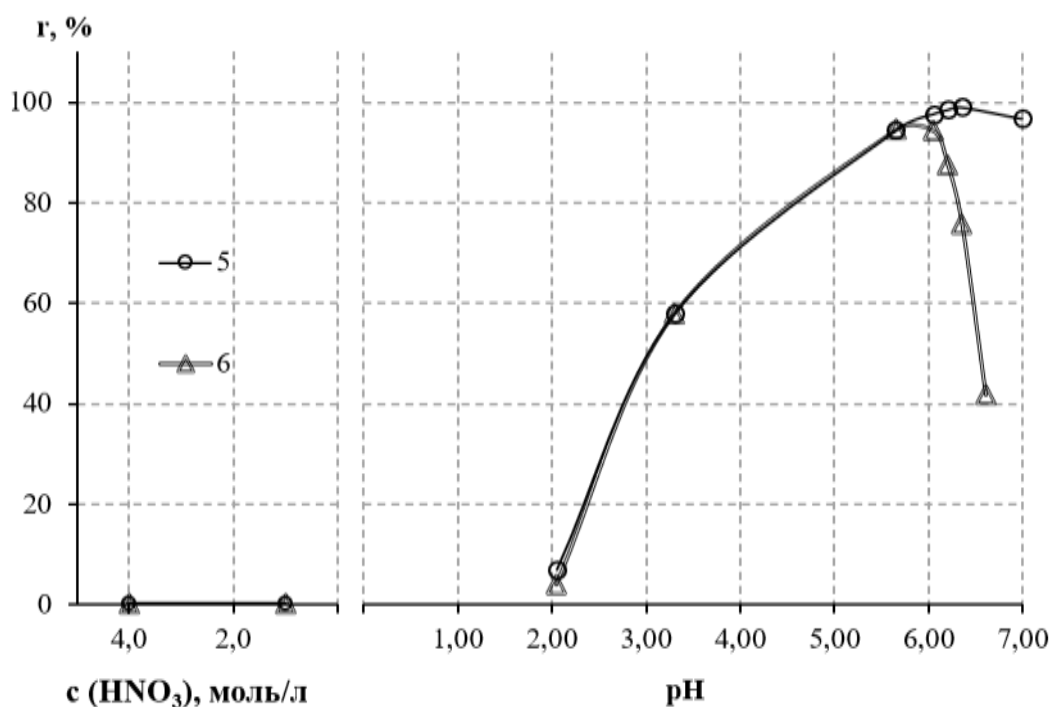


Рисунок 4.14. Залежність ступеня вилучення Європію від кислотності розчину сорбентами **5** та **6**. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 2 год.

#### 4.5.2 Ізотерми адсорбції Європію

Ізотерми досліджували при рН 6. Вихідна концентрація Європію у розчинах варіювалася від 10,0 до 200 мг/л.

Отримані залежності  $q - c$  були, як і у попередніх дослідженнях, проаналізовані моделями ізотерм Ленгмюра та Фрейдліха за допомогою нелінійної апроксимації. Результати наведено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

**Параметри апроксимації експериментальних даних різними моделями  
ізотерм адсорбції**

Ізотерма	Параметри	Шифр сорбенту	
		<b>5</b>	<b>6</b>
Ленгмюра	$K_L$ , л/ммоль	3,21	22,1
	$q_{max}$ , ммоль/г	0,212	0,110
	$R^2$	0,708	0,886
Фрейндіха	$K_F$ , ммоль/г	0,16	0,11
	n	2,6	4,1
	$R^2$	0,884	0,943

З даних таблиці 4.5 видно, що ізотерми краще описуються рівнянням Фрейндіха. 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 [121]. Складність профілю ізотерм (рис. 4.15) відображає енергетичну неоднорідність поверхні сорбентів та наявність декількох механізмів зв'язування.

В той час як ємність сорбенту **5** практично дорівнює вмісту каліксарену у цьому матеріалі, ємність сорбенту **6** у два рази нижча за теоретичну. Це також можна пояснити коформаційною рухливістю каліксарен тетрафосфонату при контакті з розчином, через що не всі макроцикли на поверхні мають необхідну форму для кооперативної участі чотирьох Р=О груп в утворенні комплексів з європієм.

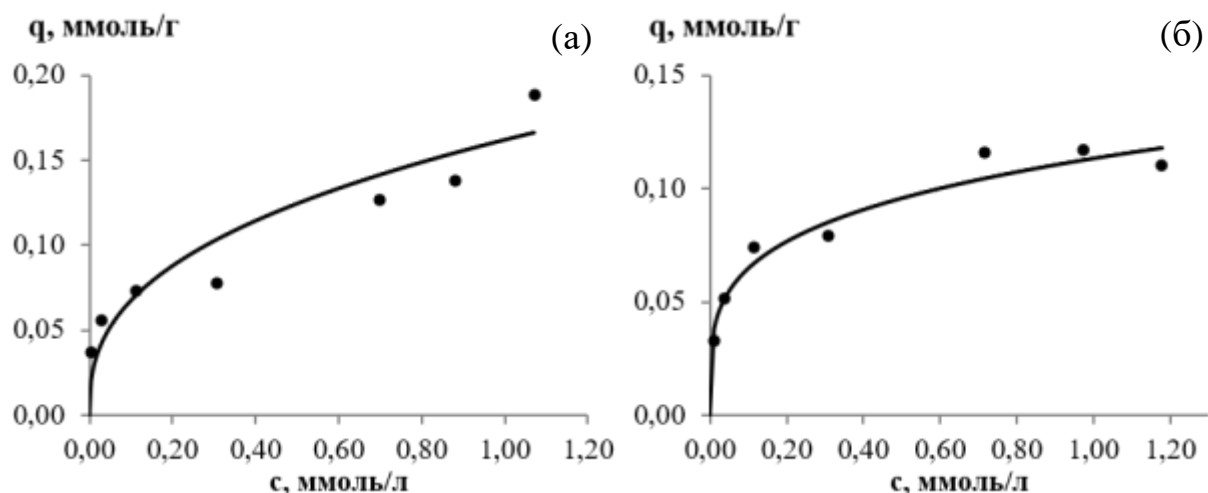


Рисунок 4.15. Ізотерми адсорбції сорбентів: (а) – **5**, (б) – **6**. Наважка сорбенту: 25 мг, аліквота розчину: 20 мл, час контакту: 2 год.

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.

#### Висновки до розділу 4

1. Сорбційні матеріали на основі стирену та дивінілбензену, що містять тридентатний ліганд ТОДГА, ефективно вилучають іони  $\text{Eu(III)}$  з водного середовища. Найвищий ступінь вилучення спостерігається для концентрованих розчинів нітратної кислоти. Ступінь вилучення також збільшується при зростанні  $\text{pH}$  від 2 до 7, що дозволяє використовувати зазначені сорбенти і при  $\text{pH}$  6-7. Характер ізотерм адсорбції матеріалів, імпрегнованих ТОДГА, свідчить про дуже високу спорідненість сорбенту до адсорбтиву та підтверджує утворення комплексної сполуки на поверхні сорбенту.

2. Кінетика адсорбції іонів  $\text{Eu(III)}$  матеріалом на основі матриці ТВЕКС, імпрегнованої ТОДГА, найкраще описується рівняннями псевдо-першого порядку та Думвальда-Вагнера. Цей факт свідчить про те, що процес адсорбції європію на матеріалі С1103 являє собою хемосорбцію, яка відбувається у три стадії, найшвидшою з яких є перша – дифузія іонів до поверхні частинки. Швидкість визначальною стадією є внутрішньочастинкова дифузія.
3. Характер залежності коефіцієнтів розподілу лантаноїдів від їхнього атомного номера для сорбенту С1103 вказує на значний вплив хімічної структури ТОДГА на тетрадний ефект. Структурні елементи ТОДГА, які формують тридентатне угруповання, можуть набувати конформацію, за якої досягається високий ступінь комплементарності і максимально можлива спорідненість до катіона, що призводить до зміцнення зв'язків  $\text{Ln-O}$  для всього ряду лантаноїдів. Для тетради  $\text{Er - Lu}$  наслідком зменшення довжини зв'язків  $\text{Ln-O}_{(\text{ТОДГА})}$  є «відштовхування» зовнішньосферних протиіонів (зростання довжини зв'язків  $\text{Ln-O}_{(\text{нітрат})}$ ), що негативно впливає на стабільність комплексів. Суперпозиція цих ефектів обумовлює найвищі значення коефіцієнтів розподілу для лантаноїдів з іонним радіусом  $0,0894 \pm 0,0014$  нм.
4. Експериментальна крива проскакування найкраще описується модифікованою моделлю кількість-відгук. Максимальна сорбційна ємність колонки з сорбентом С1141, отримана за експериментальними даними, становила  $0,17$  ммоль/г, що співпадає із сорбційною ємністю, розрахованою у статичному експерименті за моделлю Ленгмюра для сорбенту С1103. Це значення відповідає теоретичному вмісту ТОДГА у сорбенті, що свідчить про високу доступність лігандів на поверхні.
5. На відміну від полімерів, імпрегнованих ТОДГА, силікагелі з прищепленими каліксаренами не здатні вилучати європій з нітратнокислих розчинів. До того ж ємність сорбенту з прищепленим каліксарен тетрафосфонатом у два рази нижча за розрахункову, що

пов'язано з конформаційною нестабільністю цієї молекули. Також важливим недоліком цих матеріалів є досить вартісна процедура їх синтезу із застосуванням токсичних реагентів. Все це значно обмежує області їх застосування.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [119-121].

## РОЗДІЛ 5

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 5.1 Реагенти та розчини

Усі розчини готували з використанням деіонізованої води.

У роботі були використані наступні реагенти та розчини.

Оксиди лантаноїдів  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ос. ч.

Кислота нітратна 65 % Ph. Eur., Merck KGaA.

Кислота хлоридна 37 % Ph. Eur., Merck KGaA.

Кислота сульфатна 95 % Ph. Eur., Merck KGaA.

Перекис водню 30 % Reag. USP, Carlo Erba Reagents.

Вихідні розчини лантаноїдів (крім церію) з концентрацією  $1,000 \pm 0,005$  мг/мл готували наступним чином: відповідну наважку (табл. 5.1) нагрівали з 5 мл нітратної кислоти до повного розчинення, охолоджували до кімнатної температури, переводили у мірну колбу місткістю 100 мл та доводили до позначки водою.

*Таблиця 5.1*

#### Маси наважок лантаноїдів для приготування стандартних розчинів

Оксид	Маса наважки, г
$\text{La}_2\text{O}_3$	0,1173
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	0,1208
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,1166
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0,1160
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,1158
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0,1153
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0,1151
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	0,1148
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	0,1146

## Продовження таблиці 5.1

$\text{Er}_2\text{O}_3$	0,1143
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0,1142
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0,1139
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0,1137

Вихідний розчин церію з концентрацією  $1,000 \pm 0,005$  мг/мл готували, нагріваючи 0,1229 г оксиду церію з 5 мл нітратної кислоти. При цьому до розчину невеликими порціями додавали перекис водню до повного розчинення осаду. Після цього розчин кип'ятили для видалення залишків перекису водню, охолоджували до кімнатної температури, переводили у мірну колбу місткістю 100 мл та доводили до позначки водою.

Робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів деіонізованою водою до необхідної концентрації.

Натрію гідроксид Ph. Eur., Merck KGaA.

40 % розчин натрію гідроксиду готували за відомою методикою [185].

Розчини нітратної кислоти та натрію гідроксиду з концентраціями приблизно 0,02; 0,1; 0,5 та 3,0 моль/л для доведення рН готували розведенням концентрованих розчинів цих речовин деіонізованою водою.

$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ос. ч.

Диметилсульфоксид, ч. д. а. очищували від домішок кип'ятінням 2 години із зворотнім холодильником над гідридом кальцію. Потім переганяли у вакуумі водоструминного насосу у тоці сухого чистого азоту [186].

Спирт метиловий, ч. д. а.

Азобісізобутиронітріл виробництва ТОВ «НВП «Укроргсинтез» перекристалізували з метилового спирту, ч. д. а. безпосередньо перед синтезом [187].

Мономери для синтезу полімерів: метакрилова кислота, етиленглікольдиметакрилат, дивінілбензен, стирен кваліфікації «for synthesis», Merck KGaA використовували без додаткового очищення.



Алізариний червоний С, х. ч.

Кармінова кислота, ч. Кислоту очищували перекристалізацією з метилового спирту [187].

Карбонат натрію, ос. ч.

Натрієву сіль кармінової кислоти синтезували за наступною методикою: 3,0 г перекристалізованої кармінової кислоти розчиняли у помірній кількості деіонізованої води при нагріванні. До цього розчину порціями при перемішуванні додавали розчин 0,35 г карбонату натрію. Отриману суміш нагрівали до припинення виділення бульбашок газу та випарювали до появи кристалів солі. Далі розчин з осадом повільно охолоджували до кімнатної температури та відфільтровували сіль кармінату натрію.

Динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, ос. ч.

Лимонна кислота, ос. ч.

BIS-TRIS (2-[біс(2-гідроксиетил)аміно]-2-(гідроксиметил)пропан-1,3-діол), 98+%, Alfa Aesar.

## 5.2 Апаратура та допоміжні пристрої

Усі вимірювання концентрацій елементів у розчинах були виконані на атомно-емісійному спектрометрі з індуктивно-зв'язаною плазмою iCAP 6300 Duo, Thermo Scientific, США.

Значення рН в досліджуваних розчинах контролювали за допомогою рН-метра STARTER 3100, OHAUS, США зі скляним комбінованим електродом ЕСК-10614/7.

Поверхню сорбентів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням мікроскопа JSM-6390LV, JEOL, Японія, в режимі реєстрації вторинних електронів.

Інфрачервоні спектри записували за допомогою інфрачервоних спектрометрів з Фур'є-перетворенням Spectrum One, Perkin-Elmer, США та FTIR-8400S, Shimadzu, Японія.

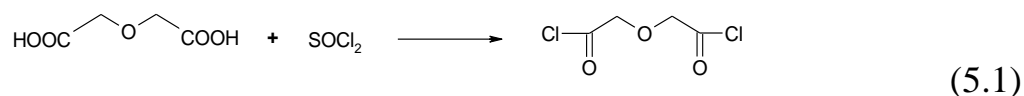
Питомі площі поверхні визначали методом БЕТ з використанням сорбтометра Kelvin 1042, Costech International, Італія.

Також використовували ваги аналітичні з точністю зважування 0,0002 г AS220/C, Radwag, Польща; магнітні мішалки з нагрівом MS-300, ULAB, Україна; орбітальний струшувач PSU-10i, Biosan, Латвія.

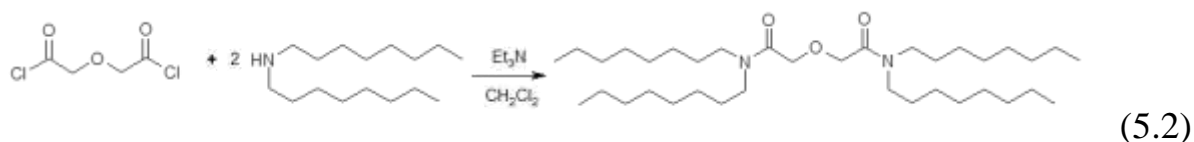
### 5.3 Синтез сорбційних матеріалів

ШПИ синтезували методом радикальної полімеризації у масі. Для цього нітрат гадолінію як джерело іона-шаблону, відповідні ліганд та мономери розчиняли у невеликому об'ємі диметилсульфоксиду (пороген) при перемішуванні. Співвідношення кількостей суміші мономерів до порогену становило 3:4 (мас/об). Потім додавали ініціатор азобісізобутиронітріл із розрахунку 0,7 %<sub>мольн.</sub> по відношенню до загальної кількості подвійних зв'язків у реакційній суміші [188]. Отриманий розчин 30 хв продували аргоном на ультразвуковій бані для звільнення його від кисню повітря. Потім реакційну посудину запечатували та поміщали на водяну баню за температури 65 °С на 24 години. Холості полімери синтезували так само, але без додавання шаблону у реакційну суміш. Після закінчення полімеризації посудини розбивали, а отримані полімерні моноліти подрібнювали в агатовій ступці, промивали диметилсульфоксидом для видалення мономерів, що не прореагували, великими кількостями води деіонізованої, потім розведеним розчином кислоти хлоридної і знову водою до нейтральної реакції промивних розчинів та сушили у вакуумній сушильній шафі при 80 °С 8 годин.

Тверді екстрагенти, імпрегновані ТОДГА, було отримано в Інституті органічної хімії НАН України. Для синтезу ТОДГА спочатку отримували дихлорангідрид дигліколевої кислоти за наступною схемою:



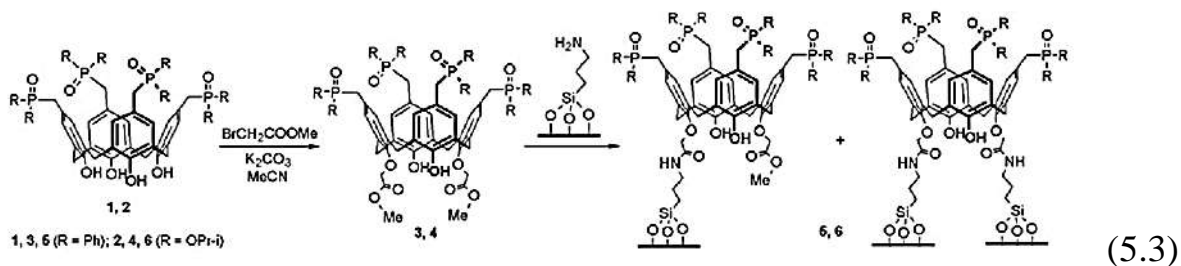
Потім вводили отриманий ангідрид у реакцію з діоктиламідом у дихлорметані:



Як основу для отримання сорбційних матеріалів використовували кополімери стирену і дивінілбензену виробництва ДП «Смоли» (м. Кам'янське, Україна) та поліметакрилатну смолу виробництва TRISKEM International, Франція.

Імпрегнування проводили, додаючи до розчину 10 г ТОДГА в ацетоні 15 г полімерної матриці при перемішуванні і випарюючи отриману суспензію на роторному випаровувачі. Таким чином, сорбенти містили 60 %<sub>мас.</sub> матриці та 40 %<sub>мас.</sub> ТОДГА.

Силікагелі з прищепленими каліксаренами, модифікованими по верхньому вінцю макроциклу фосфіноксидними та фосфонатними групами, було отримано в Інституті органічної хімії НАН України за схемою:



#### 5.4 Характеризація сорбційних матеріалів

Для отримання інфрачервоних спектрів реагентів та сорбентів тверді зразки пресували у таблетки з бромідом калію; рідкі зразки поміщали у вигляді плівки між скельцями з броміду калію.

Морфологію отриманих частинок полімерів досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Для цього невелику кількість полімеру диспергували у воді, потім одну краплю отриманої суспензії наносили на графітову підкладку і висушували.

Низькотемпературну адсорбцію-десорбцію азоту для визначення питомої площі поверхні виконували, попередньо дегазувавши зразки.

## 5.5 Дослідження сорбційних властивостей

### 5.5.1 Дослідження залежності ступеня сорбції від рН розчину

Найпершим і найважливішим етапом дослідження характеристик сорбенту є вивчення його сорбційних властивостей по відношенню до конкретного металу в залежності від кислотності розчину, оскільки рН розчину значно впливає як на форму металу у розчині, так і на поверхневий заряд сорбенту. Особливо відчутний вплив рН розчину на адсорбцію, якщо сорбент має основні чи кислотні функціональні групи. Тому, за яким би механізмом не відбувалася реакція адсорбції, необхідно найперше встановити оптимальну кислотність середовища, за якої взаємодія адсорбтиву з сорбентом буде найсильнішою. Експеримент проводили наступним чином: до відповідних наважок сорбентів додавали аліквоти розчинів металу з встановленими значеннями рН. Необхідні значення рН доводили додаванням по краплях розчинів  $\text{HNO}_3$  або  $\text{NaOH}$  і контролювали за допомогою рН-метра. Отримані суміші поміщали на орбітальний струшувач і струшували протягом певного проміжку часу. Далі розчини фільтрували і залишкові концентрації металу у розчинах визначали за допомогою АЕС-ІЗП.

### 5.5.2 Дослідження кінетики адсорбції

Велике значення має інформація про кінетику адсорбції, оскільки встановлення типу кінетичного механізму дає можливість визначити потенційні стадії, що контролюють швидкість протікання реакції. При дослідженні кінетики адсорбції до наважок сорбентів додавали аліквоти розчинів металів зі сталими концентраціями та рН. Суміші струшували протягом різних проміжків часу. Після струшування сорбенти відфільтровували, та концентрацію після сорбції вимірювали за допомогою АЕС-ІЗП.

### ***5.5.3 Отримання ізотерм адсорбції***

Встановлені фізикохімічні параметри рівняння ізотерми разом з термодинамічними припущеннями, що лежать в його основі, дають розуміння механізму адсорбції та властивостей поверхні. Також отримані дані дають можливість встановити максимальну кількість адсорбтиву, яку здатна поглинути одиниця маси сорбенту, що є важливою порівняльною характеристикою сорбційного матеріалу. Для побудови ізотерм адсорбції до наважок сорбентів додавали аліквоти розчинів металу з встановленим значенням рН. При цьому концентрація металу варіювалася, тоді як інші параметри експерименту залишалися незмінними. Суміші струшували протягом оптимального проміжку часу і фільтрували. Рівноважні концентрації металу у розчинах визначали за допомогою АЕС-ІЗП.

### ***5.5.4 Дослідження конкурентної адсорбції***

Дослідження вилучення цільового металу у присутності інших необхідні для встановлення ступеня спорідненості сорбенту і адсорбтиву, а також отримана інформація дозволяє оптимізувати експериментальні умови для практичного застосування досліджуваних матеріалів. Експеримент проводили, як зазначено вище, додаючи до сорбенту розчин суміші конкуруючих іонів.

### ***5.5.5 Дослідження сорбції в динамічних умовах***

Дослідження сорбентів у статичних умовах дає первинне уявлення про їхні властивості, однак, якщо говорити про практичне застосування таких матеріалів, найчастіше мається на увазі використання саме сорбційної колонки. Процес сорбції у динамічних умовах значно відрізняється від сорбції в статичних умовах – на вході у колонку шар сорбенту контактує з розчином, що постійно відновлюється і, відповідно, має майже незмінну концентрацію, тоді як у статичному експерименті концентрація адсорбтиву у контактному розчині поступово знижується внаслідок його поглинання сорбентом. Продуктивність

колонки може бути описана за допомогою кривої проскакування. Для отримання цієї характеристики колонку з сорбентом спочатку кондиціонували, подаючи у неї протягом 5-10 хвилин фоновий розчин з робочим значенням рН за допомогою резервуару, під'єданого зверху. Потім у колонку подавали розчин з певною концентрацією металу або суміші металів і відбирали фракції елюату. Якщо розчин під атмосферним тиском протікав надто повільно, колонку на виході під'єднували до перистальтичного насоса. Концентрації металів у фракціях визначали методом АЕС-ІЗП. Для виготовлення колонок використовували корпуси виробництва Chromabond® місткістю 1 см<sup>3</sup>. На дно колонки поміщали фриту з поліетилену, потім насипали наважку сорбенту, зверху також щільно закривали фритою.

Для дослідження вимивання адсорбованих аналітів через колонку, кондиціоновану, як описано вище, пропускали певний об'єм аналізованого розчину (колонку «завантажували»). Потім колонку і резервуар для подачі промивали 5-10 хвилин фоновим розчином. Далі у колонку подавали промивний розчин, змиви збирали у мірну колбу. Концентрацію вимитих металів вимірювали за допомогою АЕС-ІЗП.

## 5.6 Обробка результатів досліджень

Ступінь зшивання полімерів розраховували теоретично як мольну долю зшиваючого агента у суміші мономерів [124].

Ступінь вилучення елемента з розчину обчислювали за формулою:

$$r = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \cdot 100\%,$$

де  $c_0$  – початкова концентрація іона в розчині, мг/л;  $c_e$  – рівноважна концентрація іона після сорбції, мг/л.

Сорбційну ємність сорбентів розраховували за формулою:

$$q = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m},$$

де  $c_0$  – початкова концентрація іона в розчині, мг/л;  $c_e$  – рівноважна концентрація іона після сорбції, мг/л;  $V$  – об'єм розчину для сорбції, л;  $m$  – маса

сорбенту, г. Отримана сорбційна ємність має розмірність мг/г. Для переведення ємності у ммоль/г її множили на атомну масу елемента, що сорбували.

Коефіцієнти розподілу для досліджуваних іонів були розраховані за формулою:

$$D = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \cdot \frac{V}{m},$$

де  $c_0$  – початкова концентрація іона в розчині, мг/л;  $c_e$  – рівноважна концентрація іона після сорбції, мг/л;  $V$  – об'єм розчину для сорбції, мл;  $m$  – маса сорбенту, г.

Імпринтинг-фактор для полімерів розраховували за формулою:

$$IF = \frac{D_I}{D_B},$$

де  $D_I$  – коефіцієнт розподілу імпринтованого полімеру, мл/г;  $D_B$  – коефіцієнт розподілу холостого полімеру, мл/г.

Для описання ізотерм адсорбції використовували моделі Ленгмюра та Фрейндліха [189].

Рівняння ізотерми Ленгмюра:

$$q = q_{max} \frac{K_L c_e}{1 + K_L c_e},$$

де  $q$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $q_{max}$  – ємність адсорбційного моношару, ммоль/г;  $K_L$  – константа адсорбційної рівноваги Ленгмюра, л/ммоль;  $c_e$  – рівноважна концентрація іона після сорбції, ммоль/л.

Рівняння ізотерми Фрейндліха:

$$q = K_F c_e^{1/n},$$

де  $q$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $K_F$ , ммоль/г,  $n$  – константи рівняння Фрейндліха;  $c_e$  – рівноважна концентрація іона після сорбції, ммоль/л.

Традиційно, лінійна регресія найчастіше застосовується для математичного аналізу даних ізотерм адсорбції. Але даним, отриманим таким способом, властива деяка упередженість, так як в залежності від обраних математичних перетворень можливо отримати різні лінійні форми для однієї функції, і між константами, отриманими за різними формами, існують

розбіжності. Водночас нелінійна регресія включає мінімізацію розподілення похибок між експериментальними та розрахованими даними, базуючись на критерії збіжності, що дозволяє зробити більш однозначні висновки стосовно рівняння, яке найкраще описує отримані точки [189]. Так само, нелінійну регресію використовували для описання кінетичних кривих та кривих проскакування.

Для описання кінетики адсорбції використовували наступні моделі [177].

Рівняння швидкості псевдо-першого порядку:

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1 t)),$$

де  $q$  – сорбційна ємність в момент часу  $t$ , ммоль/г;  $q_e$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $k_1$  – константа швидкості, хв<sup>-1</sup>;  $t$  – час, хв.

Рівняння швидкості псевдо-другого порядку:

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t},$$

де  $q$  – сорбційна ємність в момент часу  $t$ , ммоль/г;  $q_e$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $k_2$  – константа швидкості, г/(мг·хв);  $t$  – час, хв.

Рівняння Єловича:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t),$$

де  $q$  – сорбційна ємність в момент часу  $t$ , мг/г;  $\alpha$ ,  $\beta$  – константи;  $t$  – час, хв.

Рівняння Вебера-Морріса:

$$q = k_{int} \sqrt{t} + I,$$

де  $q$  – сорбційна ємність в момент часу  $t$ , мг/г;  $k_{int}$  – константа швидкості внутрішньочастинкової дифузії, мг/(г·хв<sup>0,5</sup>);  $I$  – початкова адсорбція, мг/г;  $t$  – час, хв.

Рівняння Думвальда-Вагнера:

$$q = q_e \sqrt{1 - \exp(-Kt)},$$

де  $q$  – сорбційна ємність в момент часу  $t$ , ммоль/г;  $q_e$  – рівноважна сорбційна ємність, ммоль/г;  $K$  – константа швидкості, хв<sup>-1</sup>;  $t$  – час, хв.



Для описання динамічної адсорбції використовували наступні моделі кривих проскакування[181].

Модель Адамса-Бохарта:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp(k_{AB}c_0t)}{\exp(k_{AB}N_0\frac{z}{u}) + \exp(k_{AB}c_0t) - 1},$$

де  $c$  – концентрація елюату в момент часу  $t$ , мг/мл;  $c_0$  – вихідна концентрація аналіту, мг/мл;  $k_{AB}$  – коефіцієнт масообміну, мл/(мг·хв);  $N_0$  – концентрація насичення, мг/мл;  $z$  – висота шару сорбенту, см;  $u$  – поверхнева швидкість, см/хв;  $t$  – час, хв.

Модель Кларка:

$$\frac{c}{c_0} = \left( \frac{1}{A \exp(-rt) + 1} \right)^{\frac{1}{n-1}},$$

де  $c$  – концентрація елюату в момент часу  $t$ , мг/мл;  $c_0$  – вихідна концентрація аналіту, мг/мл;  $A$ ,  $r$  – константи Кларка;  $n$  – константа рівняння ізотерми Фрейндліха.

Модифікована модель кількість-відгук:

$$\frac{c}{c_0} = 1 - \left[ \left( \frac{c_0vt}{q_0x} \right)^a + 1 \right]^{-1},$$

де  $c$  – концентрація елюату в момент часу  $t$ , мг/мл;  $c_0$  – вихідна концентрація аналіту, мг/мл;  $v$  – швидкість протікання, мл/хв;  $q_0$  – максимальна сорбційна ємність колонки, мг/г;  $x$  – кількість сорбенту в колонці, г;  $a$  – константа моделі.

Ємність проскакування визначали за формулою:

$$q_D = \frac{c_0V}{m},$$

де  $c_0$  – вихідна концентрація іона у розчині, мг/л;  $V$  – об'єм розчину, що пройшов через колонку до моменту, коли відношення концентрації лантаноїда у фракції до вихідної концентрації стало 0,05, л;  $m$  – маса сорбенту, г.

Максимальну сорбційну ємність колонки визначали за допомогою площі під кривою у координатах адсорбована кількість елемента – час:

$$q_0 = v \cdot \int_{t=0}^{t=t_{total}} \frac{(c_0-c)}{m} dt,$$

де  $v$  – швидкість протікання, л/хв;  $c_0$  – вихідна концентрація іона у розчині, мг/л;  $c$  – концентрація іона у розчині у момент часу  $t$ , мг/л;  $m$  – маса сорбенту, г.

Довірчий інтервал розраховували за формулою:

$$\pm \varepsilon = \frac{t(0,95; n-1) \cdot s}{\sqrt{n}},$$

де  $t(0,95; n-1)$  коефіцієнт Стюдента для довірчої вірогідності 95 % та числа ступенів свободи  $n-1$ ;  $n$  – число точок (обсяг вибірки);  $s$  – стандартне відхилення, яке обчислювали за формулою:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}},$$

де  $x_i$  –  $i$ -й елемент вибірки;  $\bar{x}$  – середнє арифметичне вибірки;  $n$  – обсяг вибірки.

Для обробки експериментальних даних нелінійним методом найменших квадратів використовували програмне забезпечення OriginPro 9.

### Висновки до розділу 5

1. Розроблені синтетичні схеми дозволяють отримувати цільові сорбційні матеріали. Дослідження структури та певних властивостей синтезованих матеріалів проведено такими методами: ІЧ-спектроскопія, електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту.
2. Запропонована методологія експерименту та обробки даних дозволяє отримати необхідну інформацію стосовно основних сорбційних властивостей досліджуваних матеріалів.

Основні положення розділу викладені у публікаціях автора [109-121].

## 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  $\sim 10$  м<sup>2</sup>/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 %<sub>мольн.</sub>, 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 Алізариновим червоним С, зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, тоді як для досягнення імпринтинг-ефекту в кополімерах етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти з тим же лігандом ступінь зшивання має бути >80,0 %<sub>мольн.</sub>. Кополімери стирену та дивінілбензену з додаванням кармінової кислоти, що мають ступінь зшивання 40,0 %<sub>мольн.</sub>, демонструють вищі коефіцієнти розподілу порівняно з полімерами зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>, тоді як для полімерів з Алізариновим 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  $0,0894 \pm 0,0014$  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 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. Силікагелі з поверхнею, модифікованою фосфорильованими каліксаренами, на

відміну від твердих екстрагентів з ТОДГА, не здатні вилучати європій за  $pH < 2$ , що значно обмежує їх застосування.

6. Запропоновано екстракційні колонки з твердим екстрагентом, що містить ТОДГА, які здатні селективно вилучати до 95,0 %  $^{241}\text{Am}$  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  $\text{SrI}_2$ , що включає стадію попереднього концентрування іонів європію на колонці з іон-імпринтованим кополімером стирену та дивінілбензену з АЧС зі ступенем зшивання 60,0 %<sub>мольн.</sub>.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications / ed. D. A. Atwood. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. 624 p.
2. Cotton, S. Lanthanide and Actinide Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. 263 p.
3. Yang, Y., Alexandratos, S. D. Affinity of polymer-supported reagents for lanthanides as a function of donor atom polarizability // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2009. Vol. 48, No. 13. P. 6173–6187.
4. Sastri, V. R., Perumareddi, J. R., Rao, V. R., et al. Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. Elsevier, 2003. 1006 p.
5. Rare Earth Coordination Chemistry / ed. C. Huang. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2010. 588 p.
6. Brown, P. L., Ekberg, C. Hydrolysis of Metal Ions. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016. 917 p.
7. Peppard, D., Mason, G., Lewey, S. A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III) // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1969. Vol. 31. P. 2271–2272.
8. Kawabe, I. Stability constants of lanthanide(III)-EDTA complex formation and Gd-break with tetrad effect in their series variation Iwao // Journal of Chemical Information and Modeling. 2013. Vol. 53, Is. 9. P. 1689–1699.
9. McLennan, S. M. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. Vol. 58, Is. 9. P. 2025–2033.
10. Monecke, T., Kempe, U., Monecke, J., et al. Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: A method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2002. Vol. 66, Is. 7. P. 1185–1196.
11. Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y., et al. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M // Geochemical Journal. 1987. Vol. 21. P. 119–124.

12. Kawabe, I. Lanthanide tetrad effect in the  $\text{Ln}^{3+}$  ionic radii and refined spin-pairing energy theory // *Geochemical Journal*. 1992. Vol. 26, Is. 6. P. 309–335.
13. Alonso, E., Sherman, A. M., Wallington, T. J., et al. Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies // *Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 46, Is. 6. P. 3406–3414.
14. Ganjali, M. R., Gupta, V., Faridbod, F., et al. *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Elsevier, 2016. 448 p.
15. Buchmeiser, M. R. Recent advances in the quantification of lanthanides // *Reviews in Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 20, Is. 3. P. 161–184.
16. Fisher, A., Kara, D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies // *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 935. P. 1–29.
17. Prasada Rao, T., Kala, R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides // *Talanta*. 2004. Vol. 63, Is. 4. P. 949–959.
18. Branger, C., Meouche, W., Margailan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. Vol. 73, Is. 6. P. 859–875.
19. Rao, T. P., Kala, R., Daniel, S. Metal ion-imprinted polymers-Novel materials for selective recognition of inorganics // *Analytica Chimica Acta*. 2006. Vol. 578. P. 105–116.
20. Alizadeh, T., Ganjali, M. R., Zare, M. Application of an  $\text{Hg}^{2+}$  selective imprinted polymer as a new modifying agent for the preparation of a novel highly selective and sensitive electrochemical sensor for the determination of ultratrace mercury ions // *Analytica Chimica Acta*. 2011. Vol. 689, Is. 1. P. 52–9.
21. Segatelli, M. G., Santos, V. S., Presotto, A. B. T., et al. Cadmium ion-selective sorbent preconcentration method using ion imprinted poly(ethylene glycol dimethacrylate-co-vinylimidazole) // *Reactive and Functional Polymers*. 2010. Vol. 70, Is. 6. P. 325–333.
22. Baghel, A., Boopathi, M., Singh, B., et al. Synthesis and characterization of metal ion imprinted nano-porous polymer for the selective recognition of copper // *Biosensors and Bioelectronics*. 2007. Vol. 22. P. 3326–3334.

23. Alizadeh, T., Amjadi, S. Preparation of nano-sized  $Pb^{2+}$  imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. Vol. 190. P. 451–9.
24. Fasihi, J., Ammari Alahyari, S., Shamsipur, M., et al. Adsorption of uranyl ion onto an anthraquinone based ion-imprinted copolymer // *Reactive and Functional Polymers*. 2011. Vol. 71, Is. 8. P. 803–808.
25. Otero-Romaní, J., Moreda-Piñeiro, A., Bermejo-Barrera, P., et al. Ionic imprinted polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support // *Microchemical Journal*. 2009. Vol. 93, Is. 2. P. 225–231.
26. Bhaskarapillai, A., Sevilimedu, N. V., Sellergren, B. Synthesis and Characterization of Imprinted Polymers for Radioactive Waste Reduction // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Vol. 48, Is. 8. P. 3730–3737.
27. Biju, V. M., Gladis, J. M., Rao, T. P. Ion imprinted polymer particles: Synthesis, characterization and dysprosium ion uptake properties suitable for analytical applications // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 478, Is. 1. P. 43–51.
28. Shamsipur, M., Besharati-Seidani, A. Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media // *Reactive and Functional Polymers*. 2011. Vol. 71, Is. 2. P. 131–139.
29. Nishide, H., Deguchi, J., Tsuchida, E. Selective Adsorption of Metal Ions on Crosslinked Poly(Vinylpyridine) Resin Prepared With a Metal Ion As a Template // *Chemistry Letters*. 1976. Vol. 5, Is. 2. P. 169–174.
30. Zhu, L., Zhu, Z., Zhang, R., et al. Synthesis and adsorption performance of lead ion-imprinted micro-beads with combination of two functional monomers // *Journal of Environmental Sciences*. 2011. Vol. 23, Is. 12. P. 1955–1961.
31. Dam, H. A., Kim, D. Selective Copper(II) Sorption Behavior of Surface-Imprinted Core–Shell-Type Polymethacrylate Microspheres // *Industrial &*



- Engineering Chemistry Research. 2009. Vol. 48, Is. 12. P. 5679–5685.
32. Dakova, I., Yordanova, T., Karadjova, I. Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core–shell ion-imprinted sorbents // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 231. P. 49–56.
  33. Shakerian, F., Kim, K.-H., Kwon, E., et al. Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions // *Trends in Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 83. P. 55–69.
  34. Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., et al. Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003 // *Journal of Molecular Recognition*. 2006. Vol. 19, Is. 2. P. 106–80.
  35. Spivak, D. A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2005. Vol. 57, Is. 12. P. 1779–1794.
  36. Moussa, M., Ndiaye, M. M., Pinta, T., et al. Selective solid phase extraction of lanthanides from tap and river waters with ion imprinted polymers // *Analytica Chimica Acta*. 2017. Vol. 963. P. 44–52.
  37. Kala, R., Biju, V. M., Rao, T. P. Synthesis, characterization, and analytical applications of erbium(III) ion imprinted polymer particles prepared via  $\gamma$ -irradiation with different functional and crosslinking monomers // *Analytica Chimica Acta*. 2005. Vol. 549, Is. 1–2. P. 51–58.
  38. Shirvani-Arani, S., Ahmadi, S. J., Bahrami-Samani, A., et al. Synthesis of nanopore samarium (III)-imprinted polymer for preconcentrative separation of samarium ions from other lanthanide ions via solid phase extraction // *Analytica Chimica Acta*. 2008. Vol. 623, Is. III. P. 82–88.
  39. Kala, R., Mary Gladis, J., Prasada Rao, T. Preconcentrative separation of erbium from Y, Dy, Ho, Tb and Tm by using ion imprinted polymer particles via solid phase extraction // *Analytica Chimica Acta*. 2004. Vol. 518, Is. 1–2. P. 143–150.
  40. Ramakrishnan, K., Rao, T. P. Ion Imprinted Polymer Solid Phase Extraction (IIP-

- SPE) for Preconcentrative Separation of Erbium(III) From Adjacent Lanthanides and Yttrium // *Separation Science and Technology*. 2006. Vol. 41. P. 233–246.
41. Guo, J., Cai, J., Su, Q. Ion imprinted polymer particles of neodymium: synthesis, characterization and selective recognition // *Journal of Rare Earths*. 2009. Vol. 27, Is. 1. P. 22–27.
  42. Krishna, P. G., Gladis, J. M., Rao, T. P., et al. Selective recognition of neodymium (III) using ion imprinted polymer particles // *Journal of Molecular Recognition*. 2005. Vol. 18, Is. September 2004. P. 109–116.
  43. Liu, Q. P., Li, H. Z., Zhuang, H. Y., et al. Synthesis of a New Ion Imprinted Polymer Material for Separation and Preconcentration of Traces of Neodymium Ions // *Advanced Materials Research*. 2011. Vol. 306–307. P. 705–708.
  44. Yusoff, M. M., Mostapa, N. R. N., Sarkar, M. S., et al. Synthesis of ion imprinted polymers for selective recognition and separation of rare earth metals // *Journal of Rare Earths*. 2017. Vol. 35, Is. 2. P. 177–186.
  45. Nik Mustapa, N. R., Malek, N. F. A., Yusoff, M. M., et al. Ion imprinted polymers for selective recognition and separation of lanthanum and cerium ions from other lanthanide // *Separation Science and Technology*. 2016. Vol. 51, Is. 17. P. 2762–2771.
  46. Besharati-Seidani, A., Shamsipur, M. Ion-imprinted polymeric nanoparticles for fast and selective separation of lanthanum(III) // *Microchimica Acta*. 2015. Vol. 182, Is. 9–10. P. 1747–1755.
  47. Garcia, R., Pinel, C., Madic, C., et al. Ionic imprinting effect in gadolinium / lanthanum separation // *Tetrahedron Letters*. 1998. Vol. 39. P. 8651–8654.
  48. Alizadeh, T., Amjadi, S. Synthesis of nano-sized  $\text{Eu}^{3+}$ -imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium // *Talanta*. 2013. Vol. 106. P. 431–439.
  49. Alizadeh, T., Ganjali, M. R., Alizadeh, H. Competitive extraction of Gd(III) into a carbon paste electrode impregnated with a nano-sized Gd(III)-imprinted polymer as a new method for its indirect voltammetric determination // *Microchimica Acta*. 2015. Vol. 182, Is. 5–6. P. 1205–1212.

50. Alizadeh, T., Ganjali, M. R., Akhoundian, M., et al. Voltammetric determination of ultratrace levels of cerium(III) using a carbon paste electrode modified with nano-sized cerium-imprinted polymer and multiwalled carbon nanotubes // *Microchimica Acta*. 2016. Vol. 183, Is. 3. P. 1123–1130.
51. Chen, J., Bai, H., Xia, J., et al. Trace detection of  $Ce^{3+}$  by adsorption strip voltammetry at a carbon paste electrode modified with ion imprinted polymers // *Journal of Rare Earths*. 2018. Vol. 36, Is. 10. P. 1121–1126.
52. Vigneau, O., Pinel, C., Lemaire, M. Ionic imprinted resins based on EDTA and DTPA derivatives for lanthanides(III) separation // *Analytica Chimica Acta*. 2001. Vol. 435, Is. 1. P. 75–82.
53. Garcia, R., Vigneau, O., Pinel, C., et al. Solid–liquid lanthanide extraction with ionic-imprinted polymers // *Separation Science and Technology*. 2002. Vol. 37, Is. 12. P. 2839–2857.
54. Dolak, İ., Keçili, R., Hür, D., et al. Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. Vol. 54, Is. 19. P. 5328–5335.
55. Keçili, R., Dolak, İ., Ziyadanoğulları, B., et al. Ion imprinted cryogel-based supermacroporous traps for selective separation of cerium(III) in real samples // *Journal of Rare Earths*. 2018. Vol. 36, Is. 8. P. 857–862.
56. Ide, T., Suzuki, A., Imada, T. Lanthanide selective adsorption by ion-imprinted polymer with chelidonic acid monoamide groups // *Separation Science and Technology*. 2016. Vol. 51, Is. 18. P. 2887–2895.
57. Araki, K., Yoshida, M., Uezu, K., et al. Lanthanide-imprinted resins prepared by surface template polymerization // *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2000. Vol. 33, Is. 4. P. 665–668.
58. Uezu, K., Kuwabara, T., Yoshida, M., et al. Lanthanoid element recognition on surface-imprinted polymers containing dioleoylphosphoric acid as a functional host // *Analytical Sciences*. 2004. Vol. 20, Is. 11. P. 1593–1597.
59. Prasad, B. B., Jauhari, D. Double-ion imprinted polymer @magnetic nanoparticles modified screen printed carbon electrode for simultaneous analysis

- of cerium and gadolinium ions // *Analytica Chimica Acta*. 2015. Vol. 875. P. 83–91.
60. Gao, B., Zhang, Y., Xu, Y. Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials // *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 150. P. 83–91.
61. Manoochehri, M., Khalesi, P. Synthesis and evaluation of ion imprinted mercapto-functionalized nano alumina as a selective sorbent for nd(III) removal from water samples // *World Applied Sciences Journal*. 2012. Vol. 19, Is. 2. P. 215–222.
62. Meng, M., Meng, X., Liu, Y., et al. An ion-imprinted functionalized SBA-15 adsorbent synthesized by surface imprinting technique via reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization for selective removal of Ce(III) from aqueous solution // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 278. P. 134–143.
63. Wang, J., Wei, J., Li, J. Straw-supported ion imprinted polymer sorbent prepared by surface imprinting technique combined with AGET ATRP for selective adsorption of La<sup>3+</sup> ions // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 293. P. 24–33.
64. Li, C. X., Pan, J. M., Gao, J., et al. An ion-imprinted polymer supported by attapulgite with a chitosan incorporated sol–gel process for selective separation of Ce(III) // *Chinese Chemical Letters*. 2009. Vol. 20, Is. 8. P. 985–989.
65. Li, C., Pan, J., Gao, J., et al. A novel Ce(III)-imprinted polymer supported by attapulgite: synthesis, characterisation and adsorption behaviours towards Ce(III) in aqueous solution // *International Journal of Materials and Structural Integrity*. 2009. Vol. 3, Is. 4. P. 294–308.
66. Zhang, X., Li, C., Yan, Y., et al. A Ce<sup>3+</sup>-imprinted functionalized potassium tetratitanate whisker sorbent prepared by surface molecularly imprinting technique for selective separation and determination of Ce<sup>3+</sup> // *Microchimica Acta*. 2010. Vol. 169. P. 289–296.
67. Liu, Y., Tian, S., Meng, X., et al. Synthesis, characterization, and adsorption properties of a Ce(III)-imprinted polymer supported by mesoporous SBA-15

- matrix by a surface molecular imprinting technique // *Canadian Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 92, Is. 3. P. 257–266.
68. Pan, J., Zou, X., Li, C., et al. Synthesis and applications of Ce(III)-imprinted polymer based on attapulgite as the sacrificial support material for selective separation of cerium(III) ions // *Microchimica Acta*. 2010. Vol. 171. P. 151–160.
69. Li, K., Gao, Q., Yadavalli, G., et al. Selective Adsorption of  $Gd^{3+}$  on a Magnetically Retrievable Imprinted Chitosan/Carbon Nanotube Composite with High Capacity // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, Is. 38. P. 21047–21055.
70. Zheng, X., Liu, E., Zhang, F., et al. Selective adsorption and separation of gadolinium with three-dimensionally interconnected macroporous imprinted chitosan films // *Cellulose*. 2017. Vol. 24, Is. 2. P. 977–988.
71. Özçubukçu, S., Mandal, K., Wegner, S., et al. Selective Recognition of Americium by Peptide-Based Reagents // *Inorganic Chemistry*. 2011. Vol. 50, Is. 17. P. 7937–7939.
72. Sadhu, B., Sundararajan, M., Bandyopadhyay, T. Efficient Separation of Europium Over Americium Using Cucurbit-[5]-uril Supramolecule: A Relativistic DFT Based Investigation // *Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 55, Is. 2. P. 598–609.
73. Rashydov, N., Berezna, V. Radiobiological Effects Of  $^{241}Am$  Incorporated In Cells Of Organism And Methods Of Prevention Of The Menace Of Combined Toxicity Of The Transuranium Elements: New Techniques for the Detection of Nuclear and Radioactive Agents / ed. G. A. Aycik. Dordrecht: Springer, 2009, 347 p.
74. Luisier, F., Corcho Alvarado, J. A., Steinmann, P., et al. A new method for the determination of plutonium and americium using high pressure microwave digestion and alpha-spectrometry or ICP-SMS // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2009. Vol. 281, Is. 3. P. 425–432.
75. Fajardo, Y., Ferrer, L., Gómez, E., et al. Development of an Automatic Method for Americium and Plutonium Separation and Preconcentration Using an

- Multisyringe Flow Injection Analysis-Multipumping Flow System // Analytical Chemistry. 2008. Vol. 80, Is. 1. P. 195–202.
76. Dai, X., Christl, M., Kramer-Tremblay, S., et al. Determination of Atto- to Femtogram Levels of Americium and Curium Isotopes in Large-Volume Urine Samples by Compact Accelerator Mass Spectrometry // Analytical Chemistry. 2016. Vol. 88, Is. 5. P. 2832–2837.
77. Veliscek-Carolan, J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: A review // Journal of Hazardous Materials. 2016. Vol. 318. P. 266–281.
78. Ansari, S. A., Pathak, P. N., Husain, M., et al. Extraction chromatographic studies of metal ions using *N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide as the stationary phase // Talanta. 2006. Vol. 68, Is. 4. P. 1273–1280.
79. Shaibu, B. S., Reddy, M. L. P., Murali, M. S., et al. *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide impregnated magnetic particles for the uptake of lanthanides and actinides from nuclear waste streams // Radiochimica Acta. 2007. Vol. 95, Is. 3.
80. Hecke, K. Van, Modolo, G. Separation of actinides from Low Level Liquid Wastes (LLLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2004. Vol. 261, Is. 2. P. 269–275.
81. Horwitz, E. P., McAlister, D. R., Bond, A. H., et al. Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: Characterization and potential applications // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2005. Vol. 23, Is. 3. P. 319–344.
82. Modolo, G., Asp, H., Schreinemachers, C., et al. Recovery of actinides and lanthanides from high-level liquid waste by extraction chromatography using TODGA+TBP impregnated resins // Radiochimica Acta. 2007. Vol. 95, Is. 7. P. 391–397.
83. Лызлова, Е. В., Логунов, М. В. Исследование возможности извлечения и концентрирования америция из азотнокислых среднеактивных отходов с использованием импрегната TODGA // Вопросы атомной науки и техники.

- Серия:материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 26–37.
84. Баулин, В. Е., Баулин, Д. В., Усолкин, А. Н., и др. Экстракционно-хроматографическое выделение неодима из азотнокислых растворов с применением сорбентов, импрегнированных *N,N,N',N'*-тетраоктилдигликольамидом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 5. С. 717–725.
85. Некрасова, Н. А., Милютин, В. В., Каптаков, В. О. Твёрдые экстрагенты российского производства для извлечения редкоземельных элементов и актиноидов из азотнокислых растворов // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10, № 1–3. С. 226–229.
86. Milyutin, V. V., Gelis, V. M., Nekrasova, N. A., et al. Sorption of REE(III), Th(IV), and U(VI) ions from nitric acid solutions with sorbents based on tetraoctyldiglycolamide // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, Is. 5. P. 513–517.
87. Zhang, A., Kuraoka, E., Kumagai, M. Impregnation synthesis of a novel macroporous silica-based TODGA polymeric composite and its application in the adsorption of rare earths in nitric acid solution containing diethylenetriaminepentaacetic acid // European Polymer Journal. 2007. Vol. 43, Is. 2. P. 529–539.
88. Zhang, A., Kuraoka, E., Kumagai, M. Group partitioning of minor actinides and rare earths from highly active liquid waste by extraction chromatography utilizing two macroporous silica-based impregnated polymeric composites // Separation and Purification Technology. 2007. Vol. 54, Is. 3. P. 363–372.
89. Zhang, A., Wei, Y., Hoshi, H., et al. Resistance properties of a macroporous silica-based *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide-impregnated polymeric adsorption material against nitric acid, temperature and  $\gamma$ -irradiation // Radiation Physics and Chemistry. 2005. Vol. 72, Is. 6. P. 669–678.
90. Chen, M., Li, Z., Geng, Y., et al. Adsorption behavior of thorium on *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide (TODGA) impregnated graphene aerogel // Talanta. 2018. Vol. 181, Is. January 2018. P. 311–317.
91. Gujar, R. B., Mohapatra, P. K., Lakshmi, D. S., et al. Composite polymeric beads

- containing *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide for actinide ion uptake from nitric acid feeds: Batch uptake, kinetic modelling and column studies // *Journal of Chromatography A*. 2015. Vol. 1422. P. 206–212.
92. Maloubier, M., Shuh, D. K., Minasian, S. G., et al. How Do Radionuclides Accumulate in Marine Organisms? A Case Study of Europium with *Aplysina cavernicola* // *Environmental Science & Technology*. 2016. Vol. 50, Is. 19. P. 10730–10738.
93. Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dalali, N. Analytical applications of calixarenes from 2005 up-to-date // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2011. Vol. 69, Is. 1–2. P. 1–55.
94. Ohto, K. Review of the extraction behavior of metal cations with calixarene derivatives // *Solvent Extraction Research and Development*. 2010. Vol. 17. P. 1–18.
95. Werner, E. J., Biros, S. M. Supramolecular ligands for the extraction of lanthanide and actinide ions // *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2019. Vol. 6, Is. 12. P. 2067–2094.
96. Mokhtari, B., Pourabdollah, K., Dallali, N. A review of calixarene applications in nuclear industries // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2011. Vol. 287, Is. 3. P. 921–934.
97. Gezici, O., Bayrakci, M. Calixarene-engineered surfaces and separation science // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2015. Vol. 83, Is. 1–2. P. 1–18.
98. Demirel, N., Merdivan, M., Pirinccioglu, N., et al. Thorium(IV) and uranium(VI) sorption studies on octacarboxymethyl-C-methylcalix[4]resorcinarene impregnated on a polymeric support // *Analytica Chimica Acta*. 2003. Vol. 485, Is. 2. P. 213–219.
99. Gok, C., Seyhan, S., Merdivan, M., et al. Separation and preconcentration of  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  using calix[4]resorcinarene impregnated on polymeric support // *Microchimica Acta*. 2007. Vol. 157, Is. 1–2. P. 13–19.
100. Ayata, S., Merdivan, M. *p-tert*-Butylcalix[8]arene loaded silica gel for



- preconcentration of uranium(VI) via solid phase extraction // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2010. Vol. 283, Is. 3. P. 603–607.
101. Lu, X., He, S., Zhang, D., et al. Synthesis and characterization of amidoxime modified calix[8]arene for adsorption of U(VI) in low concentration uranium solutions // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, Is. 103. P. 101087–101097.
102. Lukashova, M. S., Belikov, K. N., Bryleva, K. Y., et al. Effect of the structure of calix[4]arenes, containing phosphine oxide and phosphoryl groups and impregnated on silica gel, on the efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  extraction from aqueous solutions // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2013. Vol. 49, Is. 3. P. 199–203.
103. Lukashova, M. S., Belikov, K. N., Bryleva, E. Y., et al. Sorption of Eu(III) on Merrifield resin modified with thiacalix[4]arenes // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2014. Vol. 50, Is. 5. P. 608–612.
104. Lukashova, M. S., Kharchenko, S. G., Belikov, K. N., et al. Adsorption of Eu(III) ions on silicas with noncovalently immobilized thiacalix[4]arene derivatives // *Journal of Analytical Chemistry*. 2016. Vol. 71, Is. 5. P. 476–481.
105. Matthews, S. E., Parzuchowski, P., Böhmer, V., et al. Extraction of lanthanides and actinides by a magnetically assisted chemical separation technique based on CMPO-calix[4]arenes // *Chemical Communications*. 2001. Vol. 3, Is. 5. P. 417–418.
106. Böhmer, V., Dozol, J., Grüttner, C., et al. Separation of lanthanides and actinides using magnetic silica particles bearing covalently attached tetra-CMPO-calix[4]arenes // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2004. Vol. 2, Is. 16. P. 2327–2334.
107. May, E. M., Solovyov, A., Guo, Y., et al. Unprecedented Increase in Affinity for Eu III over Am III through Silica Grafting of a Carbamoylmethylphosphine Oxide-Calix[4]arene Site // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 2016, Is. 28. P. 4542–4545.
108. Zhang, P., Wang, Y., Zhang, D., et al. Calixarene-functionalized graphene oxide composites for adsorption of neodymium ions from the aqueous phase // *RSC*

- Advances. 2016. Vol. 6, Is. 36. P. 30384–30394.
109. 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
110. Bunina, Z. Y., 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 NANOBIOMAT Conference – Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, 12-15 September 2016 : abstr. Lviv, 2016. P. 17.
111. Bunina, Z. Y., 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.
112. 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.
113. Буніна, З. Ю., Брильова К. Ю., Беліков 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.
114. Буряк, Є. І., Буніна, З. Ю., Беліков К. М. Дослідження сорбційних

- властивостей імпринтованих полімерів по відношенню до рідкісноземельних елементів // «Хімічні Каразінські читання – 2018» (ХКЧ'18) : Х Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів, 23–25 квітня 2018 р. : тези доповідей. Харків, 2018. С. 64.
115. 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.
116. 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.
117. 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.
118. 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.
119. 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.
120. Belikov, K. M., Bryleva, E. Y., Bunina, Z. Y., 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.

121. Єсипенко, О. А., Бойко Ю. С., Беліков К. М., Брильова, К. Ю., Буніна 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 амінопропілзованого силікагелю тетрафосфорильованими біс-метоксикарбонілметокси-калікс[4]аренами для ефективної сорбції європію(III) // Теоретична та експериментальна хімія. 2020. Т. 54, № 4. С. 237–244.
122. Masqué, N., Marcé, R. M., Borrull, F. Molecularly imprinted polymers: New tailor-made materials for selective solid-phase extraction // Trends in Analytical Chemistry. 2001. Vol. 20, Is. 9. P. 477–486.
123. Yan, H., Row, K. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer // International Journal of Molecular Sciences. 2006. Vol. 7, Is. 5. P. 155–178.
124. Sherrington, D. C. Preparation, structure and morphology of polymer supports // Chemical Communications. 1998. Is. 21. P. 2275–2286.
125. Рябчиков, Д. И., Рябухин, В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. Москва: Наука, 1966. 380 с.
126. Sangal, S. P. Lanthanum-Alizarine Red S chelate // Microchemical Journal. 1965. Vol. 9, Is. 1. P. 26–37.
127. Sangal, S. P. Metal chelates of lanthanoids in aqueous solution and their analytical applications // Journal für Praktische Chemie. 1967. Vol. 36, Is. 3–4. P. 126–137.
128. Fain, V. Y., Zaitsev, B. E., Ryabov, M. A. Metal Complexes with Alizarin and Alizarin Red S and Electronic Absorption Spectra and Structure of Ligands // Russian Journal of Coordination Chemistry. 2004. Vol. 30, Is. 5. P. 385–389.
129. Lorenzo, R. A., Carro, A. M., Alvarez-Lorenzo, C., et al. To remove or not to remove? The challenge of extracting the template to make the cavities available in molecularly imprinted polymers (MIPs) // International Journal of Molecular Sciences. 2011. Vol. 12, Is. 7. P. 4327–4347.
130. Ellwanger, A., Berggren, C., Bayouhdh, S., et al. Evaluation of methods aimed at complete removal of template from molecularly imprinted polymers // Analyst.

2001. Vol. 126, Is. 6. P. 784–792.
131. Ng, S.-M., Narayanaswamy, R. Demonstration of a simple, economical and practical technique utilising an imprinted polymer for metal ion sensing // *Microchimica Acta*. 2010. Vol. 169, Is. 3–4. P. 303–311.
132. Kortüm, G., Vogel, W., Andrussov, K. *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*. London: Butterworths, 1961. 536 p.
133. Tóth, B., Pap, T., Horvath, V., et al. Nonlinear adsorption isotherm as a tool for understanding and characterizing molecularly imprinted polymers // *Journal of Chromatography A*. 2006. Vol. 1119, Is. 1–2. P. 29–33.
134. Alberti, G., Amendola, V., Pesavento, M., et al. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena // *Coordination Chemistry Reviews*. 2012. Vol. 256, Is. 1–2. P. 28–45.
135. Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 162. P. 616–645.
136. Do, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998. 916 p.
137. Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1974. Vol. 47, Is. 3. P. 755–765.
138. Mayes, A. G., Whitcombe, M. J. Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2005. Vol. 57, Is. 12. P. 1742–1778.
139. Ndunda, E. N. Molecularly imprinted polymers—A closer look at the control polymer used in determining the imprinting effect: A mini review // *Journal of Molecular Recognition*. 2020. Vol. 33, Is. 11. P. 1–11.
140. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) // *Pure and Applied Chemistry*. 1985. Vol. 57, Is. 4. P. 603–619.
141. Majdan, M., Gładysz-Płaska, A., Pikus, S., et al. Tetrad effect in the distribution

- constants of the lanthanides in their adsorption on the zeolite Y // *Journal of Molecular Structure*. 2004. Vol. 702, Is. 1–3. P. 95–102.
142. Roy, A., Nag, K. Solvent Extraction Behavior of Rare Earth Ions with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoyl-5-Pyrazolone // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1977. Vol. 40. P. 331–334.
143. Kawabe, I., Ohta, A., Ishii, S., et al. REE partitioning between Fe-Mn oxyhydroxide precipitates and weakly acid NaCl solutions: Convex tetrad effect and fractionation of Y and Sc from heavy lanthanides // *Geochemical Journal*. 1999. Vol. 33. P. 167–179.
144. Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., et al. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite // *Chemical Geology*. 2002. Vol. 182, Is. 1. P. 57–68.
145. Takahashi, Y., Tada, A., Shimizu, H. Distribution pattern of rare earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions // *Analytical sciences*. 2004. Vol. 20, Is. 9. P. 1301–6.
146. Wan, Y., Liu, C. The effect of humic acid on the adsorption of REEs on kaolin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2006. Vol. 290, Is. 1–3. P. 112–117.
147. Tertre, E., Hofmann, A., Berger, G. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach” // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72, Is. 4. P. 1043–1056.
148. Полуэктов, Н. С., Лауэр, Р. С., Санду, М. А. Карминовая кислота как реагент для фотометрического определения редкоземельных элементов // *Журнал аналитической химии*. 1970. Т. 25, № 10. С. 2118–2124.
149. Cormack, P. a G., Elorza, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation // *Journal of Chromatography B*. 2004. Vol. 804. P. 173–182.
150. Whitcombe, B. M. J., Vulfson, E. N. Imprinted Polymers. // *Advanced Materials*. 2001. Vol. 13, Is. 7. P. 467–478.
151. *Polymer Handbook* 4th ed. / ed. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke. New York: Wiley-Interscience Publication, 2003. 2336 p.

152. Santora, B. P., Gagne, M. R., Moloy, K. G., et al. Porogen and Cross-Linking Effects on the Surface Area, Pore Volume Distribution, and Morphology of Macroporous Polymers Obtained by Bulk Polymerization // *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. P. 658–661.
153. Atabey, H., Sari, H., Al-Obaidi, F. N. Protonation equilibria of carminic acid and stability constants of its complexes with some divalent metal ions in aqueous solution // *Journal of Solution Chemistry*. 2012. Vol. 41, Is. 5. P. 793–803.
154. Harris, M., Stein, B. K., Tyman, J. H. P., et al. The Structure of the Colourant/Pigment, Carmine Derived from Carminic Acid // *Journal of Chemical Research*. 2009. Vol. 2009, Is. 7. P. 407–409.
155. Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., et al. Needs, trends, and advances in inorganic scintillators // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2018. Vol. 65, Is. 8. P. 1977–1997.
156. Nikl, M., Yoshikawa, A. Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection // *Advanced Optical Materials*. 2015. Vol. 3, Is. 4. P. 463–481.
157. Cherepy, N. J., Hull, G., Drobshoff, A. D., et al. Strontium and barium iodide high light yield scintillators // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 92, Is. 8. P. 083508.
158. Rard, J. A. Chemistry and Thermodynamics of Europium and Some of Its Simpler Inorganic Compounds and Aqueous Species // *Chemical Reviews*. 1985. Vol. 85, Is. 6. P. 555–582.
159. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / ed. D. R. Lide. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. 2712 p.
160. Ansari, S. A., Pathak, P., Mohapatra, P. K., et al. Chemistry of diglycolamides: Promising extractants for actinide partitioning // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112, Is. 3. P. 1751–1772.
161. Ansari, S. A., Mohapatra, P. K. A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants // *Journal of Chromatography A*. 2017. Vol. 1499. P. 1–20.

162. Sasaki, Y., Rapold, P., Arisaka, M., et al. An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2007. Vol. 25, Is. 2. P. 187–204.
163. Неионогенный сорбент Поролас-Т: URL: <http://smoly.com.ua/gerbitsidiy1>.
164. Сорбент ТВЭКС-ТБФ: URL: <http://smoly.com.ua/sorbent-tveks-tbf>.
165. TRU RESIN: URL: <https://www.triskem-international.com/catalog/products/resins-and-accessories/tru-resin/bl,product,417,0>.
166. DGA RESIN: URL: <https://www.triskem-international.com/catalog/products/resins-and-accessories/dga-resin/bl,product,399,0>.
167. poly(methyl methacrylate): URL: <https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/landingpage?sdbno=4062>.
168. Sengupta, A., Ali, S. M., Shenoy, K. T. Understanding the complexation of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion with TODGA, CMPO, TOPO and DMDBTDMA: Extraction, luminescence and theoretical investigation // *Polyhedron*. 2016. Vol. 117. P. 612–622.
169. Клыгин, А. Е., Смирнова, И. Д., Коляда, Н. С., и др. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования редкоземельных элементов в азотнокислых растворах // *Журнал неорганической химии*. 1970. Т. 15, № 3. С. 622–628.
170. Bell, K., Geist, A., McLachlan, F., et al. Nitric Acid Extraction into TODGA // *Procedia Chemistry*. 2012. Vol. 7. P. 152–159.
171. Гауптман, З., Грефе, Ю., Ремане, Х. *Органическая химия*. Москва: Химия, 1979. 832 p.
172. Antonio, M. R., McAlister, D. R., Horwitz, E. P. An europium(III) diglycolamide complex: Insights into the coordination chemistry of lanthanides in solvent extraction // *Dalton Transactions*. 2015. Vol. 44, Is. 2. P. 515–521.
173. Brigham, D. M., Ivanov, A. S., Moyer, B. A., et al. Trefoil-Shaped Outer-Sphere Ion Clusters Mediate Lanthanide(III) Ion Transport with Diglycolamide Ligands // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139, Is. 48. P. 17350–17358.



174. Narita, H., Tanaka, M. Separation of Rare Earth Elements from Base Metals in Concentrated HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl Solutions with Diglycolamide // Solvent Extraction Research and Development. 2013. Vol. 20. P. 115–121.
175. Smith, D. W. Ionic hydration enthalpies // Journal of Chemical Education. 1977. Vol. 54, Is. 9. P. 540.
176. Horwitz, E. P., McAlister, D. R., Thakkar, A. H. Synergistic enhancement of the extraction of trivalent lanthanides and actinides by tetra-(*n*-octyl)Diglycolamide from chloride media // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2008. Vol. 26, Is. 1. P. 12–24.
177. Tan, K. L., Hameed, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 2017. Vol. 74. P. 25–48.
178. Moeller, T. The Chemistry of the Lanthanides. Oxford: Pergamon Press, 1973. 118 p.
179. Ellis, R. J., Brigham, D. M., Delmau, L., et al. “Straining” to Separate the Rare Earths: How the Lanthanide Contraction Impacts Chelation by Diglycolamide Ligands // Inorganic Chemistry. 2017. Vol. 56, Is. 3. P. 1152–1160.
180. Baldwin, A. G., Ivanov, A. S., Williams, N. J., et al. Outer-Sphere Water Clusters Tune the Lanthanide Selectivity of Diglycolamides // ACS Central Science. 2018. Vol. 4, Is. 6. P. 739–747.
181. Lee, C. G., Kim, J. H., Kang, J. K., et al. Comparative analysis of fixed-bed sorption models using phosphate breakthrough curves in slag filter media // Desalination and Water Treatment. 2015. Vol. 55, Is. 7. P. 1795–1805.
182. Gutsche, C. D., Dhawan, B., Levine, J. A., et al. Calixarenes 9. Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes // Tetrahedron. 1983. Vol. 39, Is. 3. P. 409–426.
183. Gutsche, C. D., Bauer, L. J. Calixarenes. 13. The Conformational Properties of Calix[4]arenes, Calix[6]arenes, Calix[8]arenes, and Oxacalixarenes // Journal of the American Chemical Society. 1985. Vol. 107, Is. 21. P. 6052–6059.
184. Shinkai, S., Araki, K., Koreishi, H., et al. On the Acidity of the Hydroxyl

- Groups in Calix[4]arenes and the Dissociation-dependent Conformational Change // *Chemistry Letters*. 1986. Vol. 15, Is. 8. P. 1351–1354.
185. Воскресенский, П. И. Техника лабораторных работ. Москва: Химия, 1969. 720 с.
186. Беккер, Х., Беккерт, Р., Бергер, В., и др. Органикум: в 2 т. Т. 2. Москва: Мир, 1992. 474 с.
187. Armarego, W. L. F., Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier, 2003. 608 p.
188. Andersson, L. I. Application of molecular imprinting to the development of aqueous buffer and organic solvent based radioligand binding assays for (*S*)-propranolol // *Analytical Chemistry*. 1996. Vol. 68, Is. 1. P. 111–117.
189. Foo, K. Y., Hameed, B. H. Insights into modeling of adsorption isotherm systems // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156, Is. 1. P. 2–10.

## ДОДАТКИ

## ДОДАТОК А

## ІНФРАЧЕРВОНІ СПЕКТРИ МОНОМЕРІВ

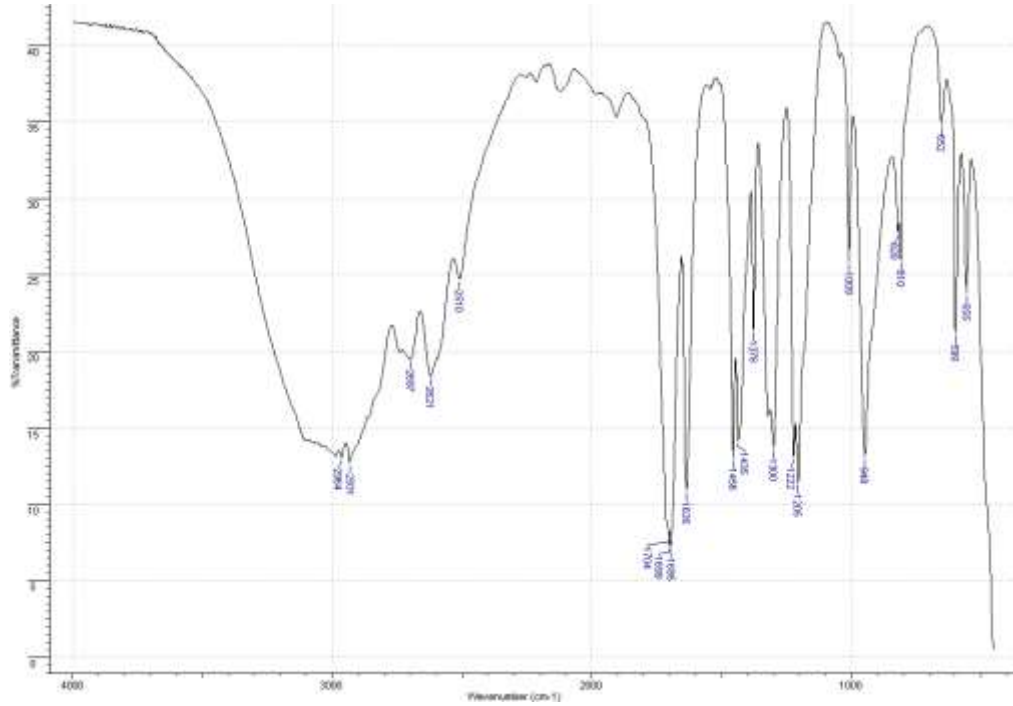


Рисунок А.1. ІЧ-спектр метакрилової кислоти.

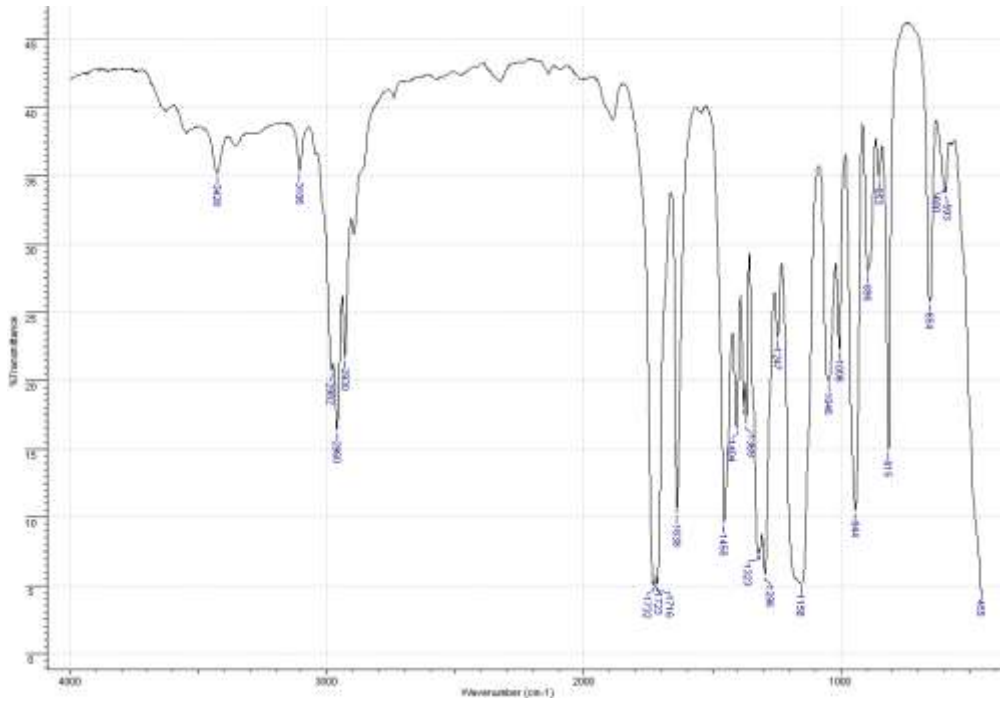


Рисунок А.2. ІЧ-спектр етиленглікольдиметакрилату.

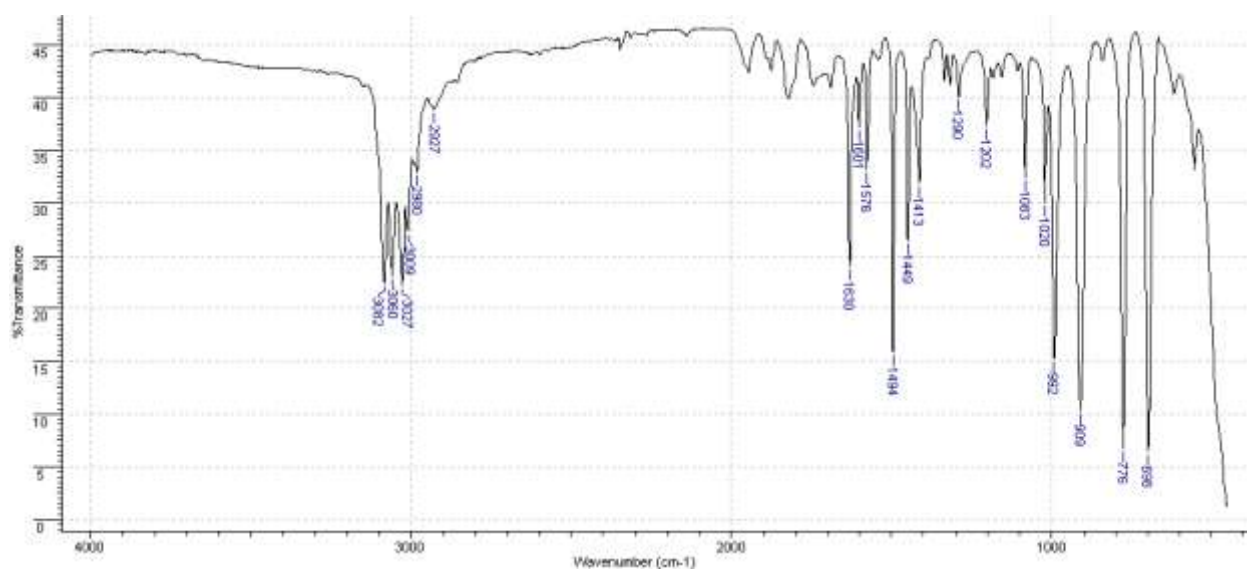


Рисунок А.3. ИС-спектр стирену.

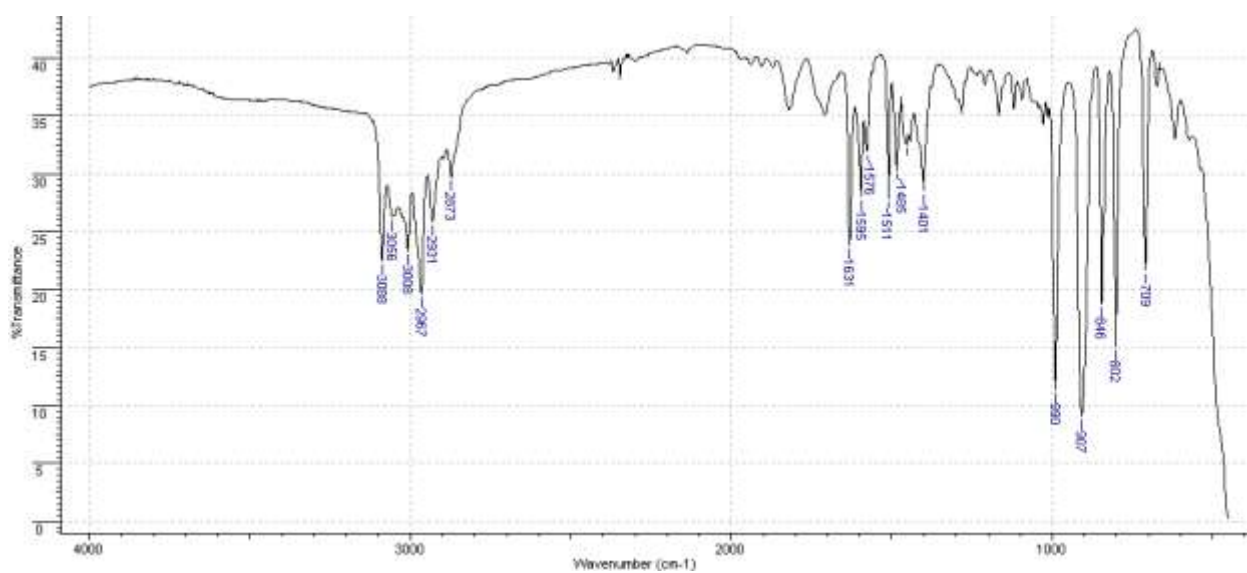


Рисунок А.4. ИС-спектр реагенту ДВБ+ЕВБ.

ДОДАТОК Б  
ІЗОТЕРМИ АДсорбції АЗОТУ ОТРИМАНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

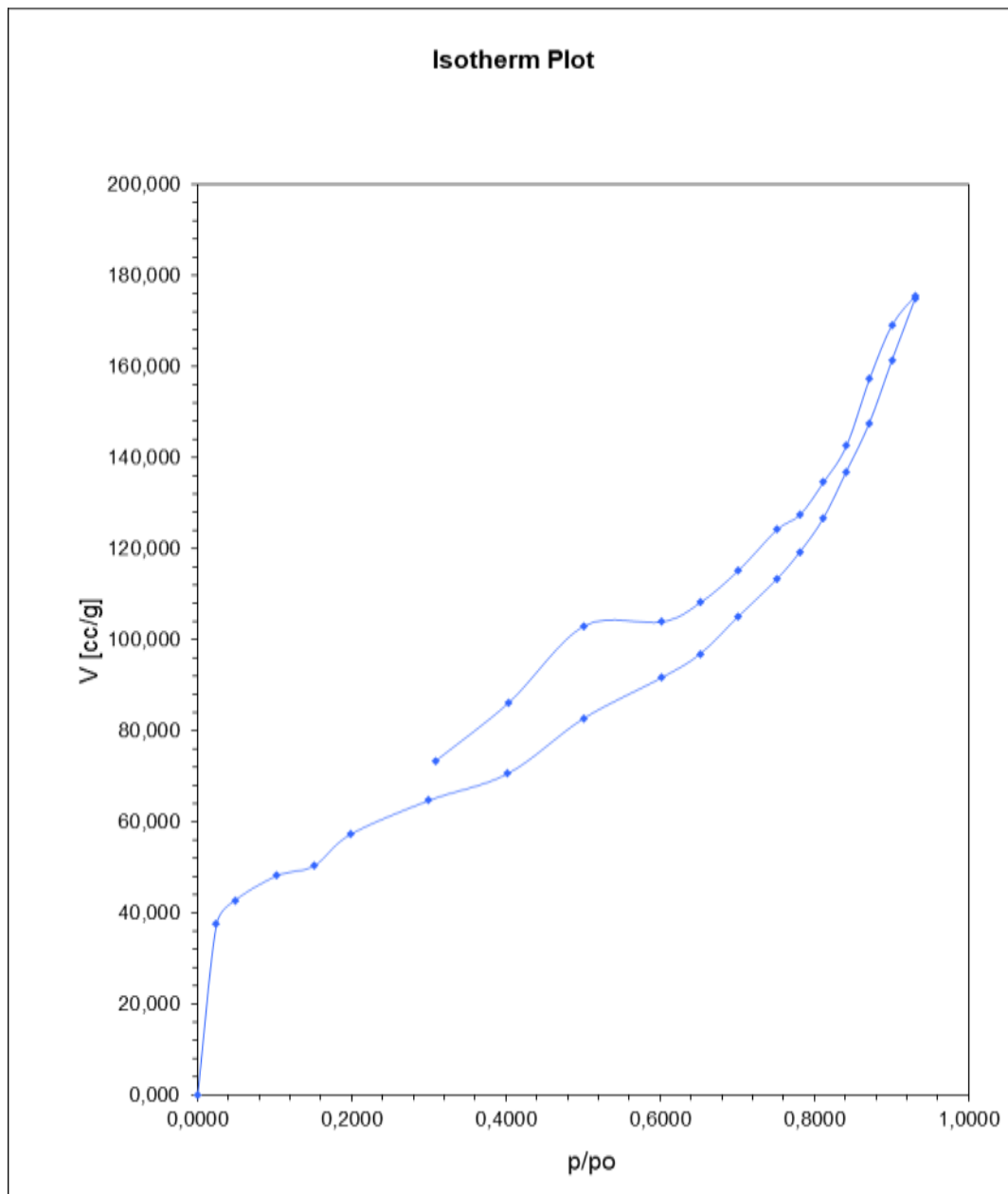


Рисунок Б.1 Ізотерма адсорбції азоту полімером 13.1.

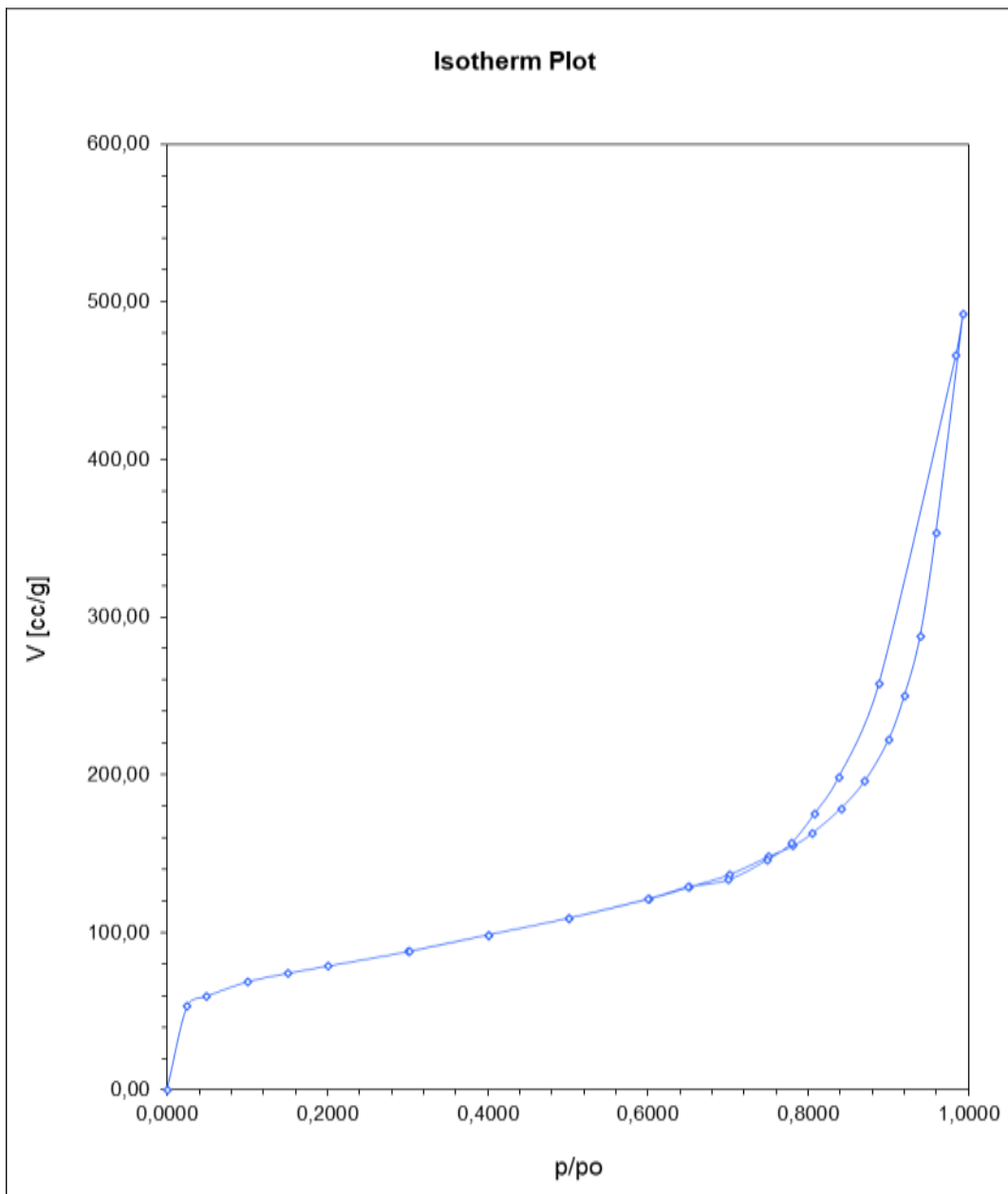


Рисунок Б.2 Ізотерма адсорбції азоту полімером 13.2.

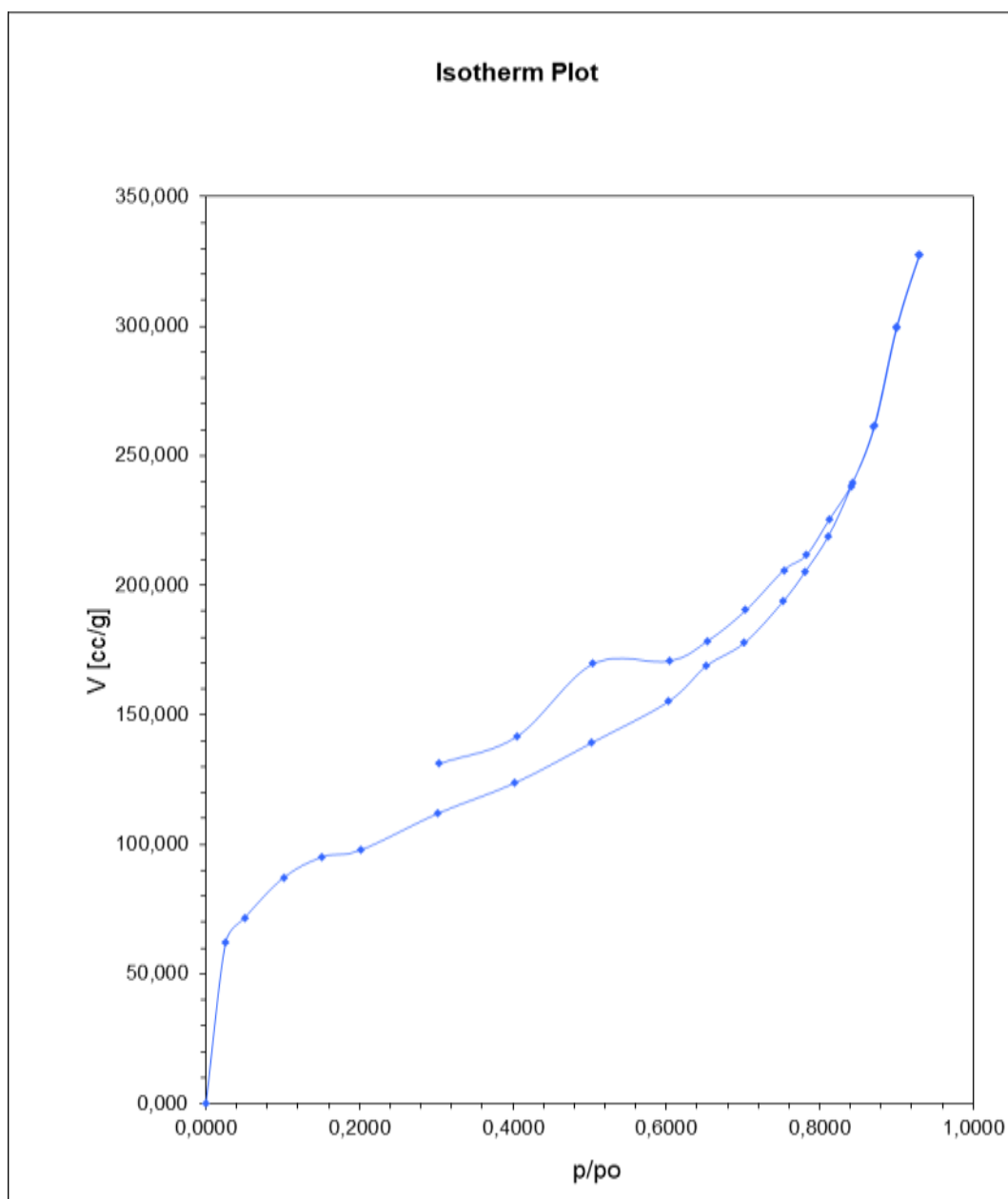


Рисунок Б.3 Ізотерма адсорбції азоту полімером 13.3.

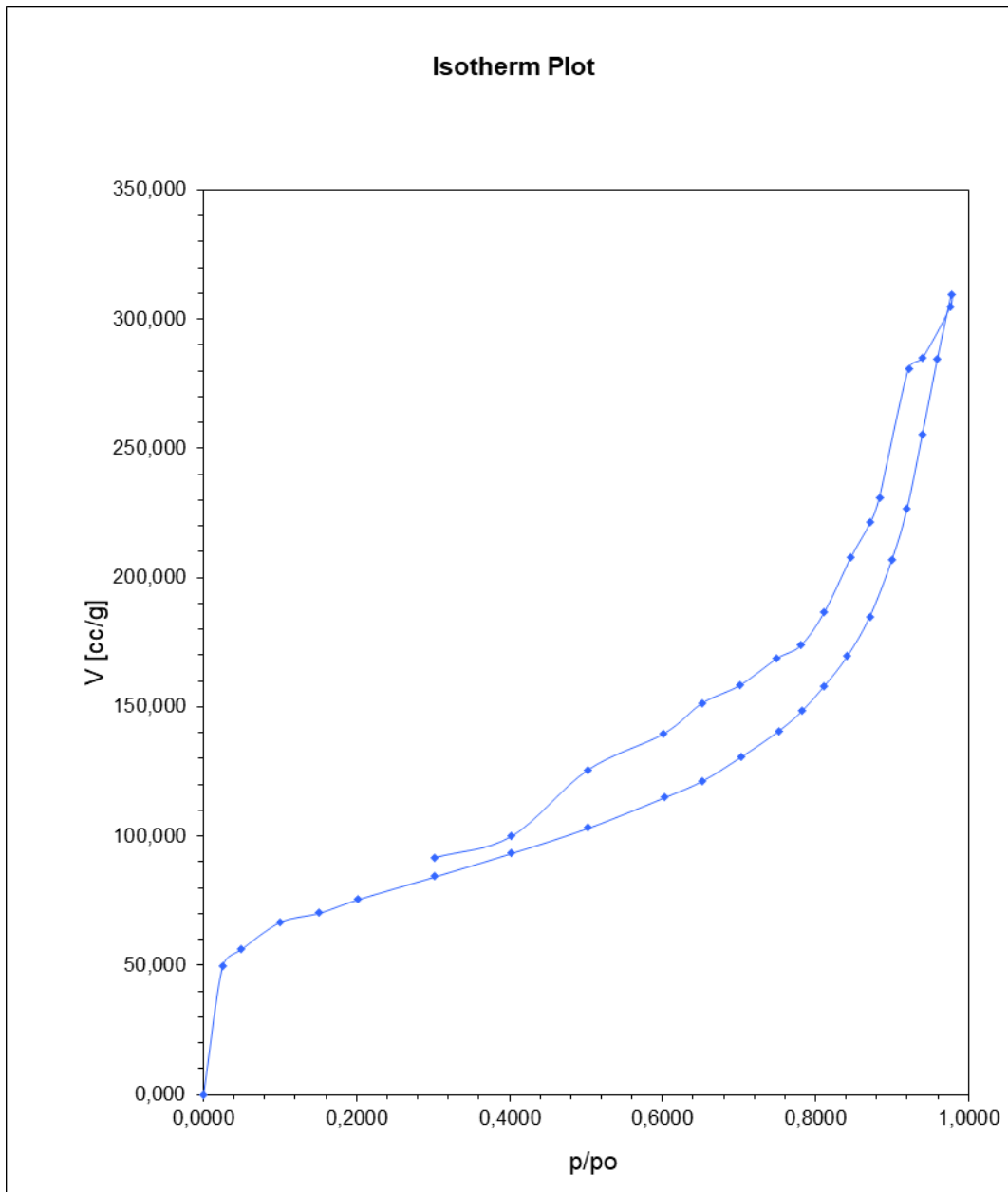


Рисунок Б.4 Ізотерма адсорбції азоту полімером 13.4.



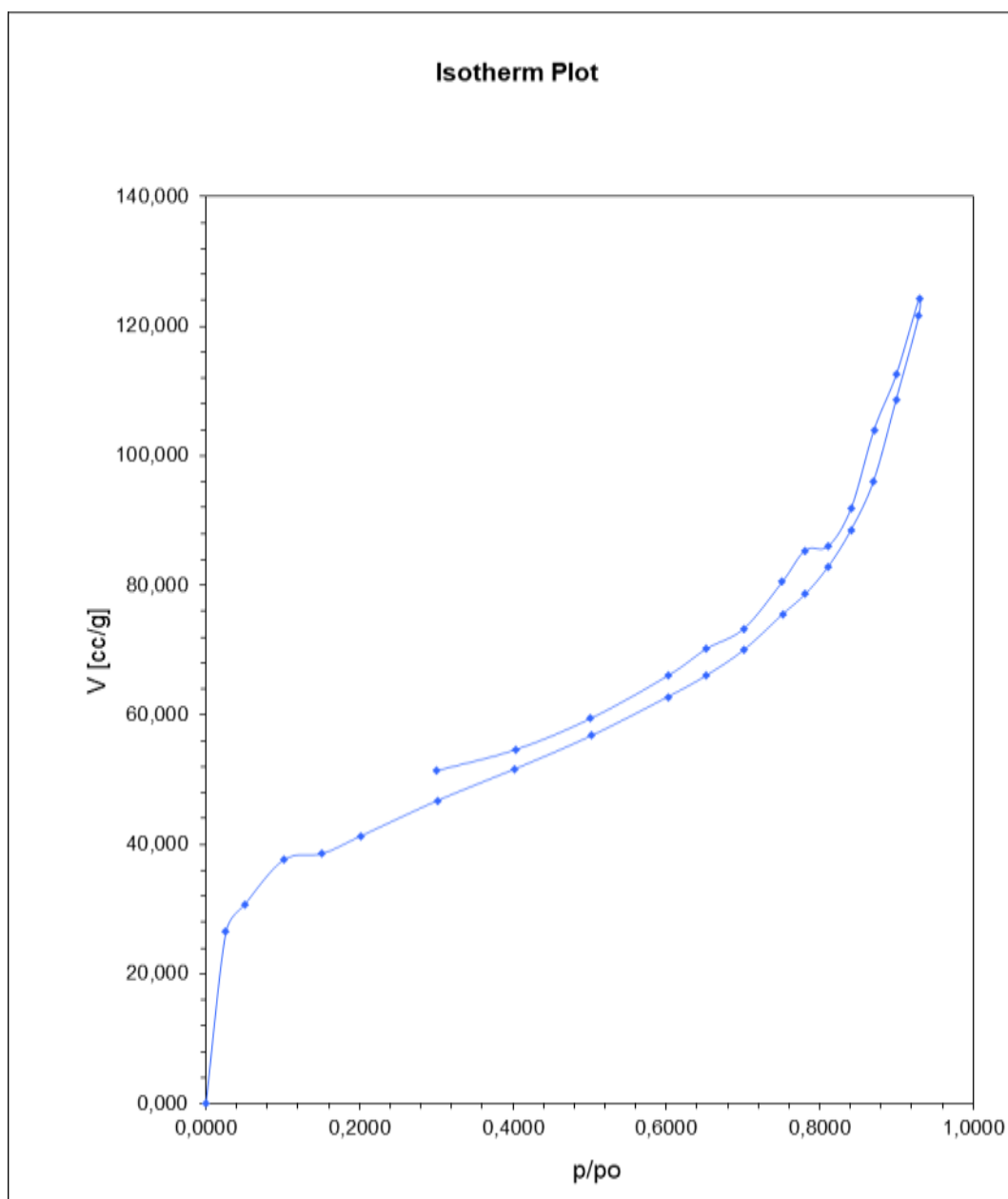


Рисунок Б.5 Ізотерма адсорбції азоту полімером 14.1.

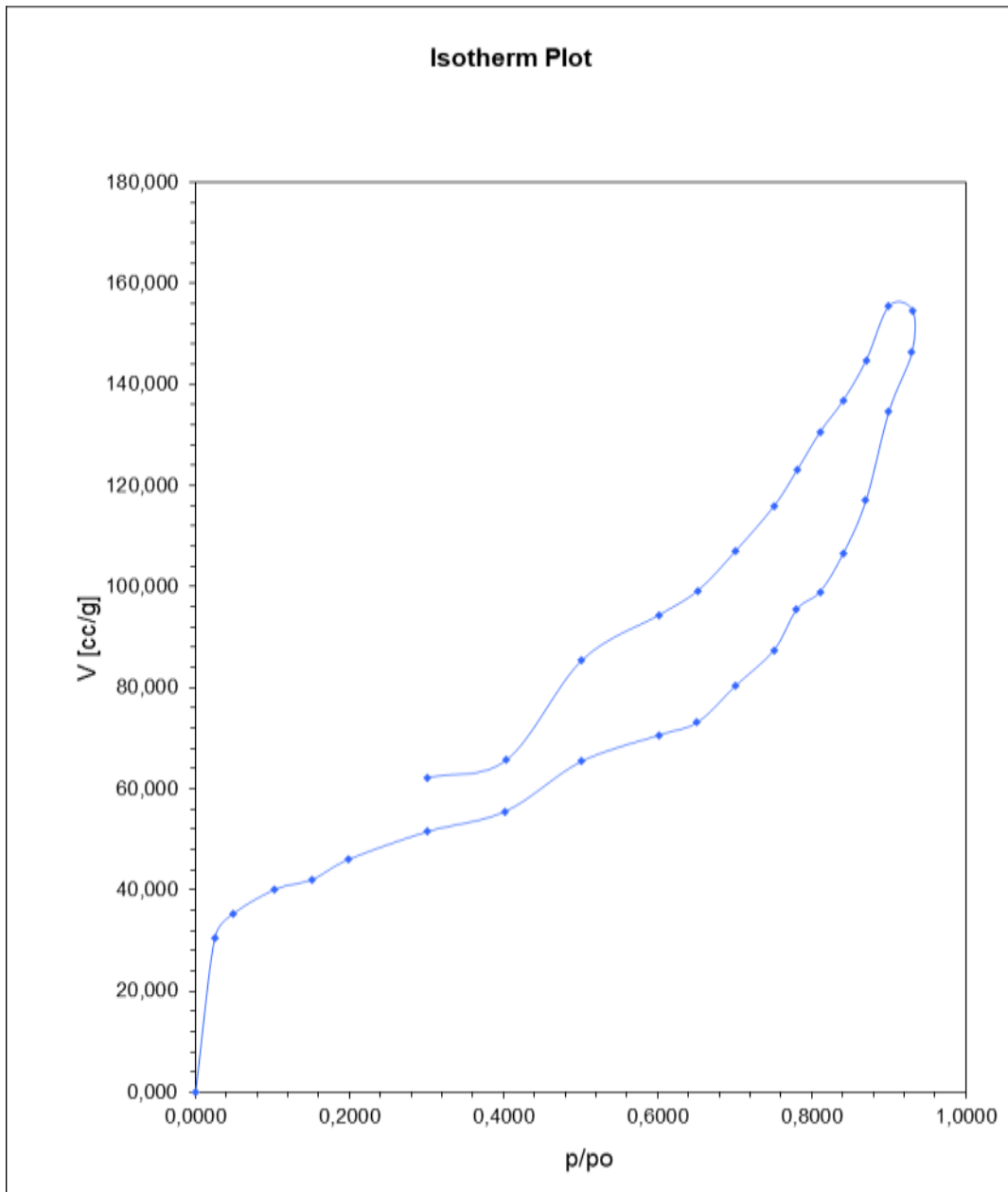


Рисунок Б.6 Ізотерма адсорбції азоту полімером 14.2.

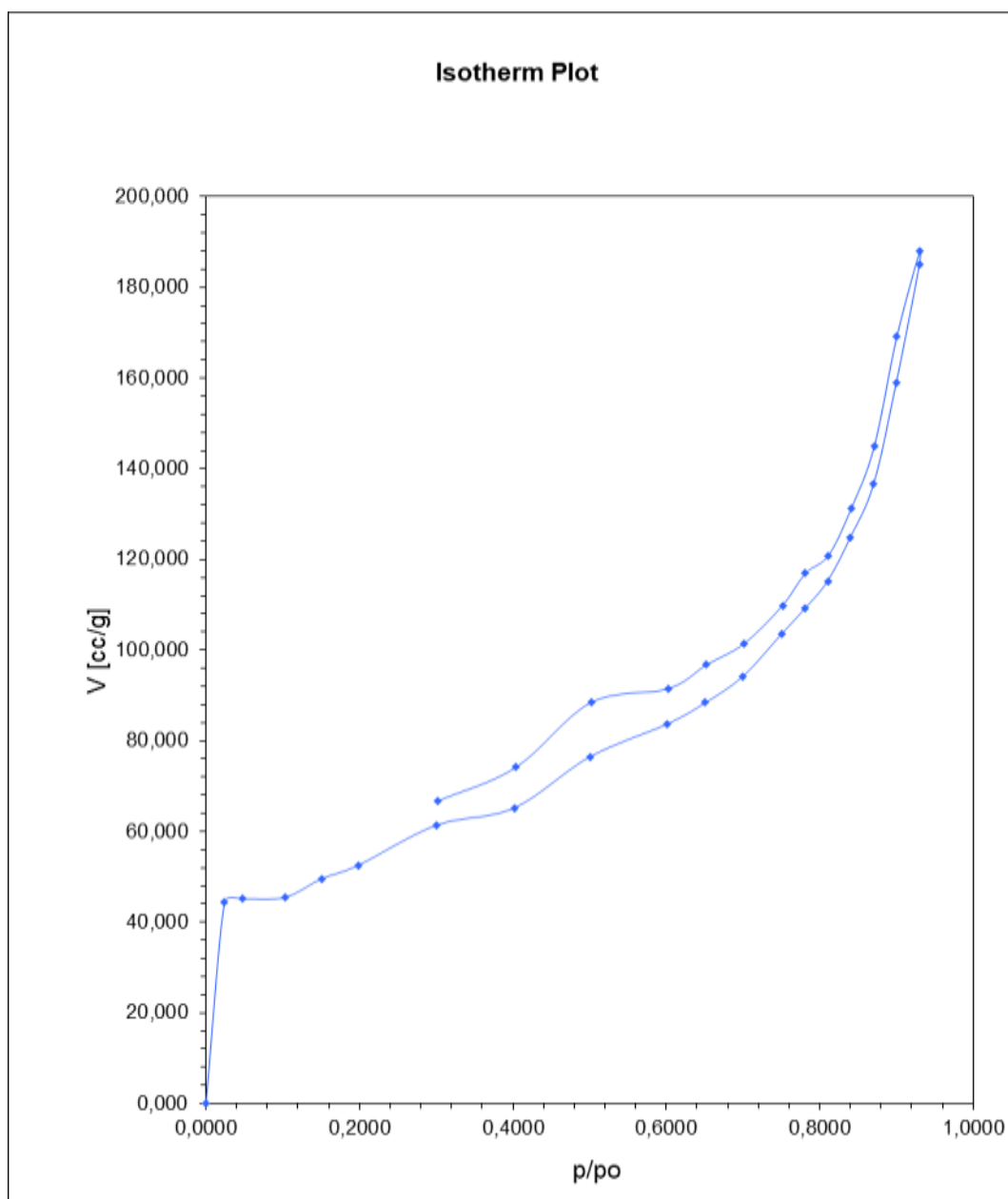


Рисунок Б.7 Ізотерма адсорбції азоту полімером 14.3.

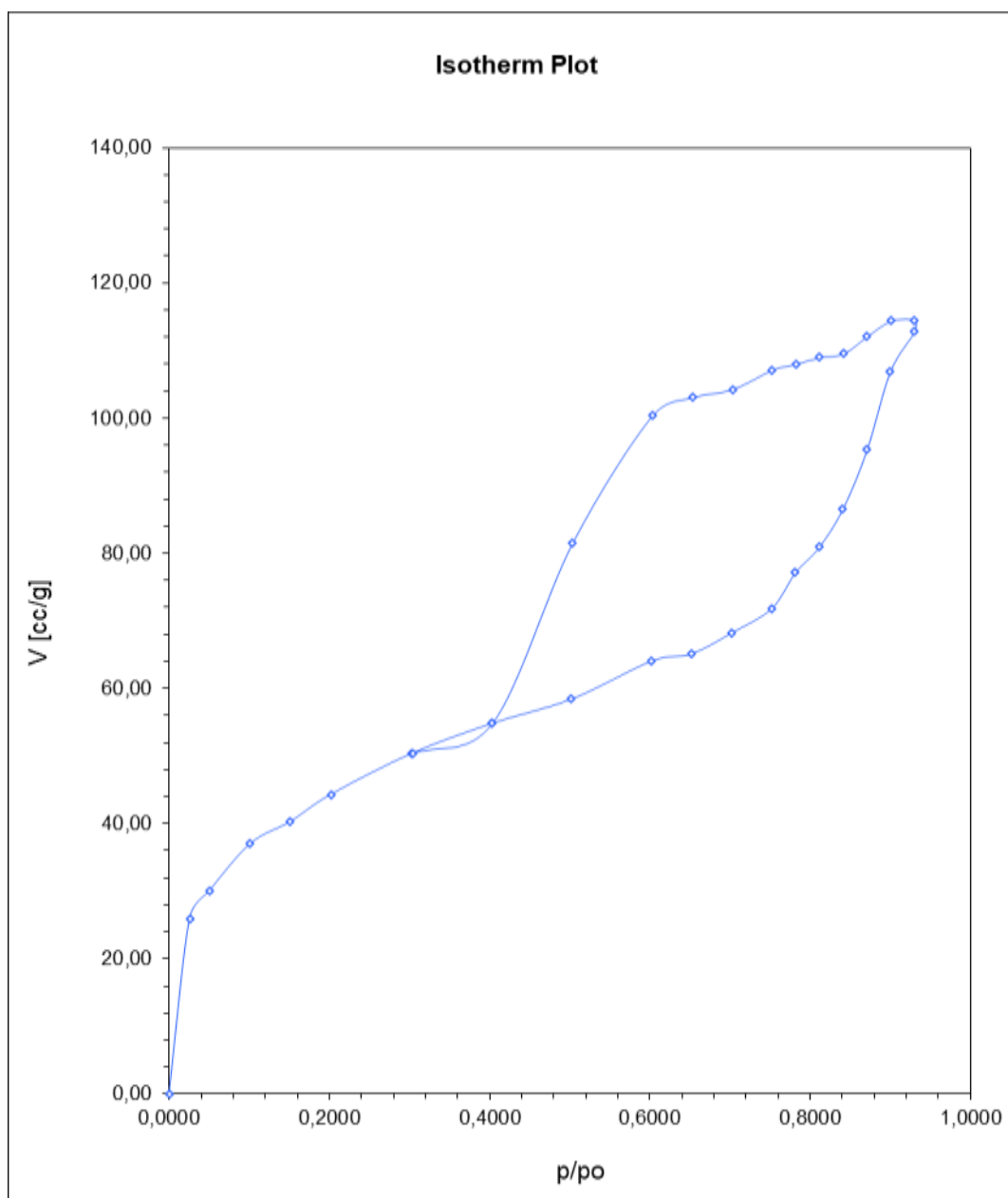


Рисунок Б.8 Ізотерма адсорбції азоту полімером 14.4.

## ДОДАТОК В

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

14. **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 %<sub>мольн.</sub>, а також математичну обробку результатів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.*

15. **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<sub>2</sub> із застосуванням отриманих полімерів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.*

*Публікації у наукових фахових виданнях України:*

16. **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 %<sub>мольн.</sub>, а також математичну обробку результатів, разом зі співавторами інтерпретовано результати, сформульовано задачі та підсумки дослідження.*

17. Єсипенко О. А., Бойко Ю. С., Беліков К. М., Брильова, К. Ю., **Буніна 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 амінопропілзованого 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.*

18. 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:***

19. 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:***

20. **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.*

21. **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 2<sup>nd</sup> NANOBIOMAT 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.*

22. **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.*

23. **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.*

24. **Буніна З. Ю.**, Брильова К. Ю., Беліков 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.*

25. Буряк С. І., **Буніна З. Ю.**, Беліков 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.*

26. 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.*