

ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ В НАКОПЛЕНИИ, РАЗДЕЛЕНИИ И ПРИМЕНЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.П. Туранская¹, Н.В. Опанащук², Н.М. Кусяк², В.В. Туров¹, П.П. Горбик¹,
Д.Б. Каргин³, М.Ж. Кокарев³

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, 03164, Украина, sturanska@ukr.net

²Житомирский государственный университет им. Ивана Франко,
ул. Б. Бердичевская, 40, Житомир, 10008, Украина

³Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
ул. Сатпаева, 2, Астана, 010008, Казахстан

Представлен обзор новых работ по адсорбции редкоземельных элементов (РЗЭ) на органических и неорганических материалах. Описаны результаты поиска веществ, связывающих РЗЭ, основные сведения о получении адсорбентов, их свойствах, структуре и механизмах сорбционных процессов. Приведена информация о взаимодействии РЗЭ с карбоксильными и фосфатными группами бактериальных клеток. Рассмотрены принципы разделения, накопления и области применения РЗЭ, связанные с использованием наночастиц, нанокомпозитов и других структур с развитой поверхностью.

Введение

Многочисленные исследования, выполненные в различных странах, указывают на возрастающее использование соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) в черной и цветной металлургии, силикатной промышленности, радио- и электротехнике, квантовой электронике, ядерной технике и т.п. Внедрение методов ионного обмена и экстракции в процессы разделения РЗЭ позволило создать технологию получения достаточно чистых индивидуальных соединений и использовать их уникальные свойства [1]. Источники информации свидетельствуют, что редкоземельные металлы являются сегодня крайне необходимыми для современной техники и превращаются в геополитический вопрос стратегической важности.

По данным Геологической службы США общие запасы РЗЭ в мире оцениваются в 130 млн т. [2]. Доминирование на рынке редкоземельных металлов (95% мирового производства) [3] Китаем было достигнуто в 2010 г. В 2011 году исследовательская группа из Японии обнаружила на дне Тихого океана обширные залежи РЗЭ. Находка подтверждена образцами грунта, извлеченными со дна на глубинах от 3500 до 6000 м. Залежи располагаются в международных водах и тянутся к западу и востоку от Гавайских островов, а также к востоку от Таити и Французской Полинезии. По оценкам специалистов, найденные залежи РЗЭ значительно превышают разведанные. В 2014 г. в пятерку крупнейших стран-производителей, кроме Китая, вошли США, Индия, Австралия и Россия. Нарастают производство Таиланд, Малайзия, Вьетнам. Доля Китая уменьшилась до 70% [2] и в 2014 г. составила по квотам ВТО 105 000 тонн редкоземельных металлов.

На территории Афганистана первые месторождения редкоземельных металлов были обнаружены еще в середине 2000-х годов. Недавние исследования Геологической службы США позволили понять истинный масштаб этих месторождений: их экономическая значимость оценивается в триллионы долларов [4]. Однако их разработка является весьма проблематичной по причине нестабильности региона.

В последнее время на передний план выступает Казахстан, который по разведанным запасам РЗЭ вполне может стать их наиболее надежным мировым поставщиком [3]. Налаживается научное и экономическое сотрудничество Украины с Казахстаном, в том числе в рассматриваемой области, что важно в связи с аспектами производства и расширения рынков промышленной продукции, разработки новых инновационных технологий, в частности, сорбционных материалов различного функционального применения.

В этой связи интерес представляют исследования процессов адсорбции РЗЭ, которые могут быть использованы для решения проблем, связанных с производственными и технологическими процессами их получения, экологией, охраной окружающей среды, профилактикой и лечением заболеваний и т.п. Например, очистка сточных вод от ионов РЗЭ является актуальной как для исключения загрязнения водоемов, так и для утилизации дефицитного сырья.

Особенностью химической технологии получения индивидуальных РЗЭ является выделение их из смесей на основе различий в адсорбционном поведении. В электронных оболочках элементов редкоземельной группы последовательно застраиваются внутренние $4f$ -уровни. Поэтому химические свойства соседних элементов близки и их химическое разделение затруднено [1].

Среди существующих методов разделения РЗЭ наибольшее распространение получили ионный обмен, экстракция органическими растворителями и дробная кристаллизация. Использование комплексных соединений РЗЭ обеспечивает успешное развитие этих методов. При этом более эффективными (с точки зрения разделения) оказались те комплексы, для которых различие в устойчивости отдельных РЗЭ выражено сильнее.

Следует отметить, что в последние годы появилось значительное количество публикаций и интересных физико-химических подходов, направленных на создание новых эффективных наноструктурных, в частности магниточувствительных, сорбционных материалов широкого функционального назначения, характеризующихся уникальными свойствами. Использование адсорбентов с магнитными свойствами значительно облегчает задачу разделения и сбора веществ и микробиологических объектов. Применение химического модифицирования и функционализации поверхности адсорбентов позволяет адаптировать их к эксплуатации в различных физических, химических и биологических условиях, управлять избирательностью.

Целью настоящего обзора является рассмотрение новых работ, содержащих данные по изучению адсорбции редкоземельных элементов на органических и неорганических веществах, результаты разработок связывающих РЗЭ материалов, сведения о свойствах и структуре адсорбентов, механизмах сорбционных процессов, реализованных принципах разделения и накопления РЗЭ, а также областях их применения, связанных, главным образом, с использованием наночастиц, нанокompозитов и других структур с развитой поверхностью.

Органические адсорбенты

Синтетические и природные материалы. Углеродные нановолокна, окисленные азотной кислотой, благодаря функционализации их поверхности, обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к РЗЭ [5]. Адсорбционная емкость углеродных нановолокон составляет 18,1; 19,3; 23,6; 17,6; 22,3 и 19,5 мг/г для La, Ce, Sm, Eu, Dy и Y, соответственно.

Для отделения редкоземельных металлов от актиноидов из радиоактивных токсичных сточных вод использовали адсорбент TODGA/SiO₂-P (TODGA – N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамид (рис. 1), пропитанный композитными частицами

пористый кремнезем/полимер (SiO₂-P)) [6]. Изучали адсорбцию некоторых типичных редкоземельных металлов (Y(III), Nd(III), Eu(III)) TODGA/SiO₂-P в 3 М растворе HNO₃.

Зависимость величины адсорбции от времени контакта при 298 К показана на рис. 2. Видно, что адсорбция Y(III) заметно больше, чем других ионов РЗЭ; поглощающая способность изменяется в ряду Y(III) > Eu(III) > Nd(III). Адсорбция Y(III) заметно возрастает с увеличением времени контакта и достигает равновесия в течение 3 ч. С другой стороны, величины адсорбции Nd(III) и Eu(III) меньше по сравнению с Y(III), но равновесие достигается в течение более короткого времени (30 мин). Такие значительные различия в адсорбционном поведении РЗЭ обнаруживаются редко, их механизм требует дальнейшего изучения.

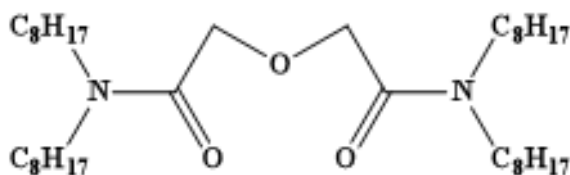


Рис. 1. Молекулярная структура TODGA (N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамида).

На рис. 3 показана зависимость $\ln K_d - (1/T)$ (K_d – коэффициент распределения) от $1/T$, указывающая на экзотермичность процесса адсорбции, поэтому понижение температуры приводит к более сильному поглощению РЗЭ. Адсорбция ионов Y³⁺ на TODGA согласуется с моделью мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

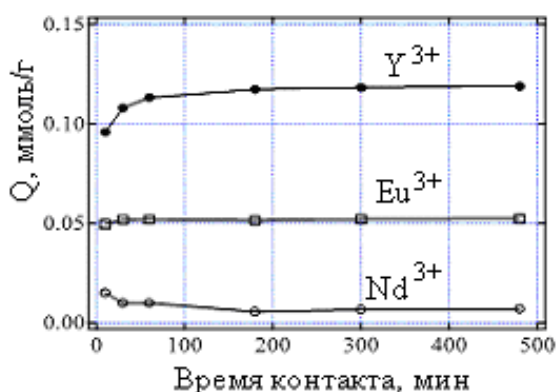


Рис. 2. Влияние времени контакта на величину адсорбции РЗЭ(III) при 298 К.

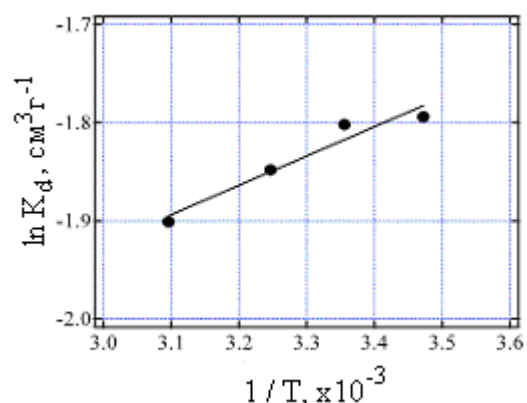


Рис. 3. Зависимость $\ln K_d - (1/T)$.

Для концентрирования следовых количеств РЗЭ из морской воды авторы [7] разработали методику адсорбции на колонках, заполненных алкилфосфиновокислой смолой (APAR), которую синтезировали в ходе последовательных реакций хлорметилирования и фосфорилирования на сферическом сополимере стиролдивинилбензоле (рис. 4).

Химически связанная на стиролдивинилбензольной смоле алкилфосфиновая кислота обладает высокой стабильностью и эффективна для многократного концентрирования и элюирования РЗЭ. Механизм адсорбции РЗЭ на APAR сходен с механизмом экстракции РЗЭ при помощи бис(1,1,3,3-тетраметилбутил)фосфиновой

кислоты (НМВР). РЗЭ может замещать активный водород гидроксильной группы фосфиновой кислоты по ионообменному механизму.

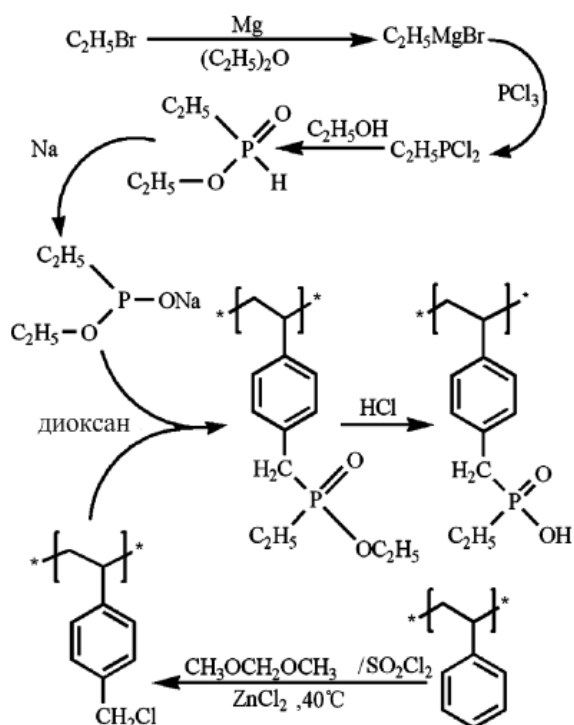


Рис. 4. Синтез алкилфосфиновокислой смолы.

Химически связанная на стиролдивинилбензольной смоле алкилфосфиновая кислота обладает высокой стабильностью и эффективна для многократного концентрирования и элюирования РЗЭ. Механизм адсорбции РЗЭ на АРАР сходен с механизмом экстракции РЗЭ при помощи бис(1,1,3,3-тетраметилбутил)фосфиновой кислоты (НМВР). РЗЭ может замещать активный водород гидроксильной группы фосфиновой кислоты по ионообменному механизму.

С другой стороны, атом кислорода группы $P=O$ фосфиновой кислоты обладает электронодонорными свойствами, легко отдавая свою пару электронов иону РЗЭ с образованием комплексного соединения. Тем не менее, существует различие в механизме адсорбции РЗЭ алкилфосфиновокислой смолой и жидким экстрагентом НМВР. В неполярном растворителе НМВР может образовывать димер за счет водородной связи. РЗЭ могут обмениваться с тремя H^+ из трех димеров.

Однако алкилфосфиновая кислота химически связана с остовом смолы в АРАР. В этом случае образование димера затруднено. Более того, в АРАР функциональная группа фосфиновой кислоты химически связана с бензольным кольцом через метиленовую группу, которая не только уменьшает индукционный эффект со стороны ароматического кольца, что приводит к возрастанию электронной плотности на атомах кислорода функциональных групп, но также способствует большей гибкости и подвижности связанной фосфиновой кислоты. Поэтому адсорбция и десорбция проходят быстрее.

Колонка имеет длительный срок эксплуатации, так как химически связанная функциональная группа обладает высокой стабильностью. РЗЭ, адсорбированные на колонке, элюировали 0,1 М азотной кислотой [7].

Акриловую кислоту (АА) прививали на порошкообразном изотактическом полипропилене (i-PP) методом электронного облучения [8]. Некоторые редкоземельные ионы, включая Sm^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и Er^{3+} , адсорбировали на продукте прививки РР-

АА. Изучали адсорбцию ионов в зависимости от времени, pH, концентрации ионов в растворе, температуры и количества привитой АА.

Кристаллический сорбент нового типа приготовлен реакцией полиэтиленгликоля (PEG) с фосфомолибденовой (РМо) и фосфовольфрамовой (РW) гетерополикислотами [9]. Показано, что между PEG и гетерополикислотами происходит реакция комплексообразования. Изучалась адсорбция редкоземельных элементов в растворе азотной кислоты: с увеличением концентрации кислоты в интервале 0,1 – 5,0 моль/л адсорбция уменьшается. Комплексы PEG с РW и РМо («Н,PEG400,РW» и «Н,PEG400,РМо») проявляют различную селективность по отношению к РЗЭ: адсорбция на «Н,PEG400,РW» уменьшается в направлении $La^{3+} < Y^{3+} < Pr^{3+} < Gd^{3+} < Sm^{3+}$, а на «Н,PEG400,РМо» – в направлении $Y^{3+} < La^{3+} < Pr^{3+} < Gd^{3+} < Sm^{3+}$. Максимальные емкости адсорбции находятся в диапазоне 90 – 225 мг/г для Y^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} и Gd^{3+} . Во всех случаях максимальная поглощающая способность «Н,PEG400,РW» была близка к соответствующему значению для «Н,PEG400,РМо». Рассматривалось соответствие параметров адсорбции изотермам Лэнгмюра и Фрейндлиха. Адсорбция хорошо описывалась уравнением Лэнгмюра.

Адсорбцию РЗЭ (Nd, Gd, Eu и Yb) на графене изучали методом расчета на основе теории функционала плотности [10]. Расчеты показали, что поверхность графена содержит энергетически выгодные центры адсорбции для всех изученных атомов РЗЭ. Значения энергии адсорбции и диффузионных барьеров Nd и Gd на графене более высокие, чем Eu и Yb. Эксперименты по сравнению островков Gd и Eu, эпитаксиально выращенных на графене, методом сканирующей туннельной микроскопии, подтверждают расчетные различия адсорбции и барьеров, поскольку наблюдаются фракталоподобные островки Gd и плосковершинные островки Eu. Образование плоских островков Eu на графене может быть обусловлено его низким диффузионным барьером и относительно большим соотношением энергии адсорбции к его когезионной энергии. Взаимодействие между атомами Nd и Gd и графеном приводит к заметным плоскостным искажениям кристаллической решетки в слое графена.

Детали поверхностной структуры углеродных наноматериалов выявлены [11] на изображениях сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с высоким разрешением, как показано на рис. 5. Очевидно, что частицы этих наноматериалов имеют структуру графита, а аморфный углерод в них отсутствует.

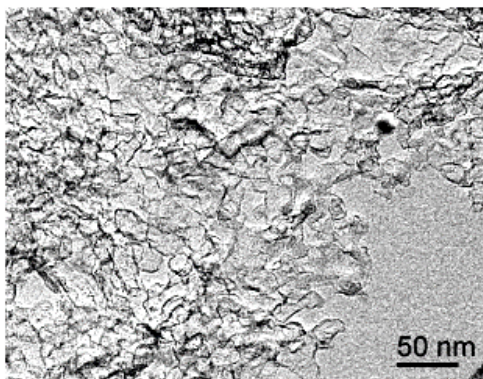


Рис. 5. СЭМ-изображение углеродных наноструктур.

На рис. 6 представлена зависимость сорбционной способности РЗЭ на сорбенте из углеродных наночастиц (УНЧ) от pH раствора. Величина адсорбции La и Nd на УНЧ сильно зависит от pH раствора. Эффективность извлечения La(III) и Nd(III)

демонстрирует постепенное увеличение при возрастании pH от 2 до pH 7, а затем адсорбция остается постоянной вплоть до pH 10.

Низкая сорбция в кислой области может быть частично обусловлена преобладанием в растворе положительно заряженных частиц. Эти частицы повышают электростатическое отталкивание, существующее между поверхностью сорбента и металлов. Таким образом, активные центры адсорбентов менее доступны для ионов металлов, потому что их протонирование в области высокой концентрации и подвижность ионов гидроксония способствуют избирательной адсорбции ионов водорода над ионами металлов в одних и тех же областях [11].

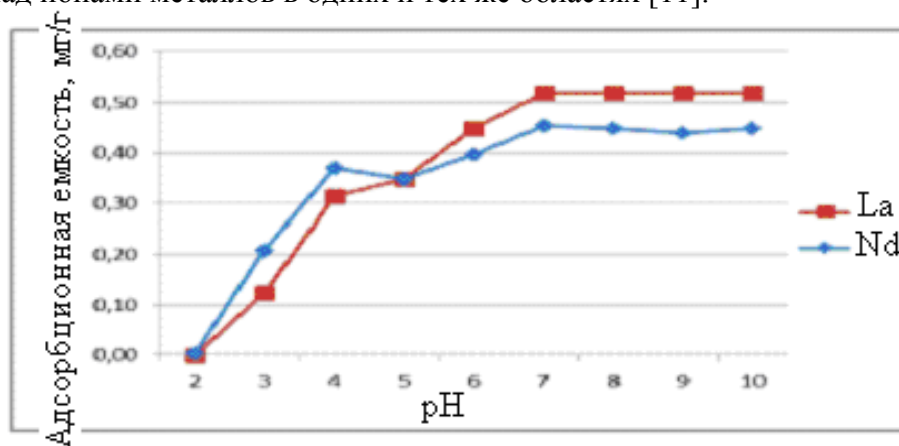


Рис. 6. Сорбционная способность La(III) и Nd(III) на УНЧ при: $C_0 = 12$ мкг/л; количество сорбента 25 мг / 25 мл, время контакта 120 мин.

В [12] изучены состав сорбента (лигнин и зола уноса – продукт сжигания угля) и концентрация ионов лантана в сточных водах. Лигнин – это полимер, выделенный как отход гидролизного производства древесины. Лигнин содержит остатки растворенных органических веществ (РОВ) и серную кислоту. Подготовку сорбента проводили путем промывки горячей водой для удаления серной кислоты и РОВ. Контроль качества промывки осуществляли фотометрически.

Изучали адсорбцию ионов лантана высокодисперсными частицами торфяного и буроугольного восков [13]. Показано, что скорость адсорбции на торфяном воске ($3,5 \div 1,9$ ммоль/(г·мин)) выше, чем на буроугольном ($1,8 \div 1,3$ ммоль/(г·мин)). Изотермы адсорбции имеют сложный S-образный вид. Значения емкости моно слоя и константы адсорбционного равновесия в случае торфяного (255 ммоль/г и 1224,5 л/моль, соответственно) воска выше, чем в случае буроугольного (85,5 ммоль/г и 296,0 л/моль, соответственно). Определены основные коллоидно-химические характеристики суспензий восков: радиус частиц (4–5 мкм), их электрокинетический потенциал (–50 мВ в случае торфяного воска и –5 мВ в случае буроугольного) и pH изоэлектрического состояния (отсутствия заряда) частиц восков (5,5–5,7).

Создание систем на основе слабокислотных карбоксильных катионитов гелевого типа – КБ-4, КБ-4П-2 и проведение при определенных условиях извлечения и концентрирования РЗЭ из минерализованных растворов (без отделения железа) позволило упростить технологию получения соединений РЗЭ [14] по сравнению с другими методами.

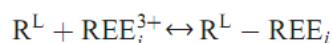
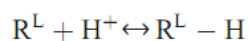
Адсорбция на бактериальных клетках. Цель исследования [15] состояла в изучении способности клеточных стенок бактерий *Bacillus subtilis 168* двух штаммов – дикого типа и с отсутствием липотейхоевой кислоты – к адсорбции ионов РЗЭ (La(III), Eu(III) и Tm(III)). Наблюдалась эффективная адсорбция этих ионов на высушенных в

замороженном состоянии клетках обоих штаммов при pH 3. Извлечение La(III), Eu(III) и Tm(III) из водного раствора порошкообразными образцами клеток дикого типа было более интенсивным, чем высушенными клетками в отсутствие липотейхоевой кислоты. Эти результаты указывают, что в процессе адсорбции принимают участие функциональные группы липотейхоевой кислоты, такие как фосфатные и карбоксильные группы.

Методом инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием установлено, что основную роль в связывании РЗЭ бактериальной биомассой имеют карбоксильные и фосфатные группы [16].

По данным [17] тяжелые редкоземельные элементы, особенно Tm, Yb и Lu, содержатся в повышенном количестве на поверхности клеток *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* по сравнению с другими РЗЭ. Основное значение для адсорбции имеют по крайней мере два активных центра связывания: карбоксильные и фосфатные группы молекул полисахаридов, белков, нуклеиновых кислот и липидов, образующих внеклеточные полимерные вещества.

Комплексообразование H^+ или REE^{3+} (иона РЗЭ) с лигандом R^L на бактериальной поверхности выражается уравнениями



$$K^L = \frac{[R^L] \cdot [H^+]}{[R^L - H]}$$

$$\beta_i^L = \frac{[R^L - REE_i]}{[R^L] \cdot [REE_i^{3+}]}$$

где K^L – константа диссоциации биополимеров, REE_i^{3+} и β_i^L – некомплексообразующий, свободный катион i -го РЗЭ и константа устойчивости комплекса, соответственно (символы в скобках обозначают их концентрации).

Коэффициенты распределения (K_d) РЗЭ на поверхностях микроорганизма *Bacillus subtilis* при различных значениях pH показаны на рис. 7. Поскольку ионный радиус Y близок к радиусу иона Ho, значения для Y наносили между Ho и Er. Время измеряли после добавления РЗЭ при (а) pH 4,0 и (б) pH 5,8. Концентрация *B.subtilis* составляла 0,39 г/л, начальная концентрация каждого РЗЭ – 100 мкг/л.

Почти идентичные линии, полученные для процесса адсорбции РЗЭ при встряхивании в течение 10 и 180 мин при pH 4,0, свидетельствуют, что равновесие достигается менее чем за 10 мин. Сходные результаты получены при pH 4,5. Однако при pH 5,8 значения K_d уменьшаются с возрастанием времени встряхивания в результате возвращения адсорбированных на бактериальных клетках РЗЭ в раствор. По-видимому, это происходит вследствие выхода растворимых органических молекул из клеток и комплексообразования их с РЗЭ. Поэтому все последующие эксперименты [17] проводили при значениях pH ниже 4.

В экспериментах по адсорбции РЗЭ использовали модельные соединения, богатые карбоксильными группами (например, метилкарбоксилцеллюлозу и полиметакрилат) (рис. 8).

На рис. 9 показаны значения константы устойчивости комплексов РЗЭ с карбоновыми кислотами и фосфорной кислотой. В соответствии с полученными данными константы устойчивости комплексов РЗЭ с этими соединениями сходны с соответствующими параметрами комплексов РЗЭ с простыми (содержащими

карбоксильные группы) соединениями, такими как ацетат и пропионат (рис. 9), и с образцами бактериальных клеток (рис. 10, 11).

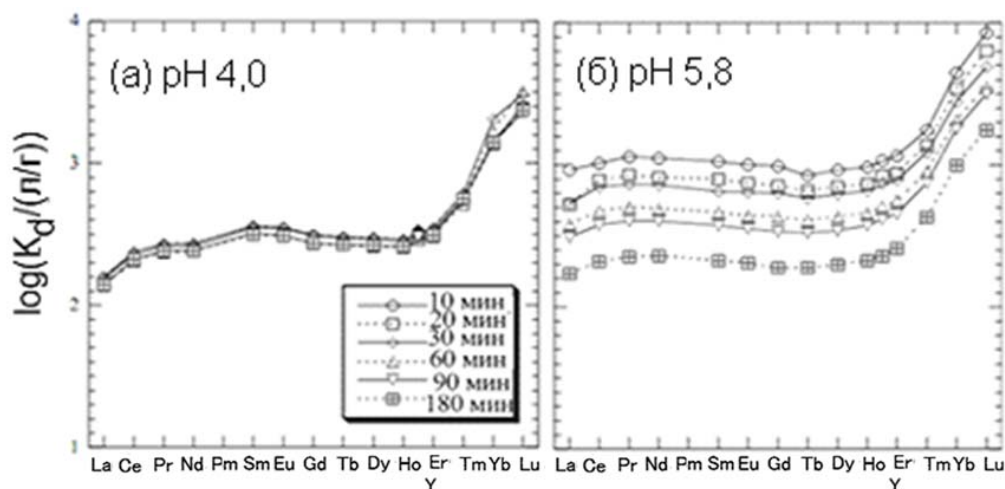


Рис. 7. Зависимость от времени коэффициентов распределения РЗЭ, K_d , между клетками *Bacillus subtilis* и водными растворами.

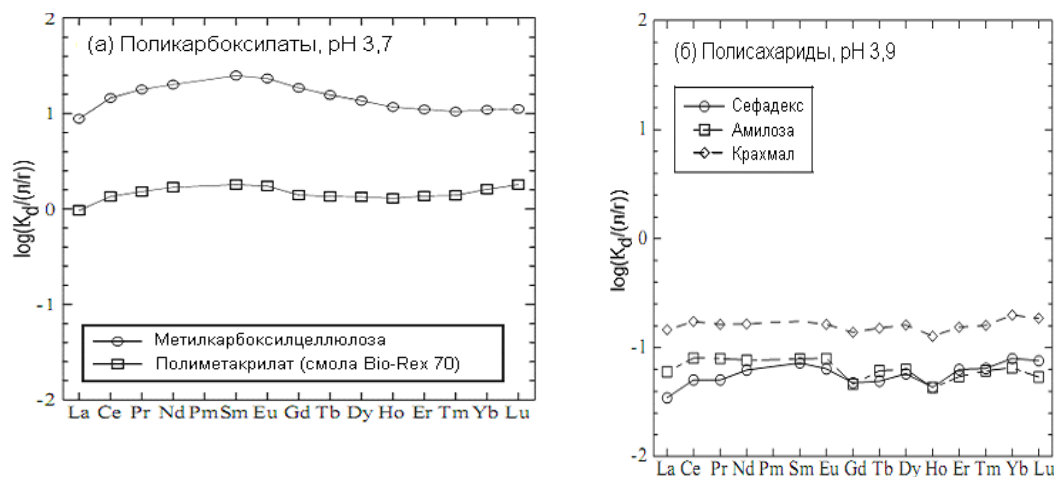


Рис. 8. Коэффициенты распределения РЗЭ, $\log K_d$, для: (а) – метилкарбоксилцеллюлозы и полиметакрилата (смола Bio-Rex 70); (б) – сефадекс-геля, амилозы и зернового крахмала.

Константы устойчивости (β_i) РЗЭ-карбоксилатов можно разделить на три группы. Первая группа включает простые монокарбоксилаты, такие как ацетат и пропионат, линии имеют максимум в области Sm и Eu (рис. 9, а). Линии для образцов с соотношением «REE:карбоксилат» 1:1 и 1:2 похожи (рис. 9, а). Вторая группа соответствует комплексам с карбоксилатами, содержащими по крайней мере две OH-группы в молекуле лиганда (D-глюконат и DL-2,3-дигидрокси-2-метилбутаноат), линии также имеют колоколообразную форму и заметное повышение β_i для тяжелых РЗЭ (рис. 9, а). Третья группа характеризуется стабильным возрастанием $\log \beta$ с увеличением атомного номера (Z), что соответствует комплексам с бидентатным карбоксилатом, например оксалатом и малонатом, и аминокислотой, например аспаратом (рис. 9, б). Для карбоксилатов с единственной OH-группой (гидроксиацетат и лактат) наблюдается похожее увеличение β_i с ростом Z (рис. 9, б). Константы устойчивости фосфатных комплексов характеризуются стабильным увеличением $\log \beta_i$ с ростом Z (рис. 9, в). Константы экстракции (K_{ex}) диалкилфосфорных кислот, таких

как ди(*n*-бутил)фосфорная (DBP) и ди(2-этилгексил)фосфорная кислоты (DENP), также стабильно возрастают с увеличением *Z* (рис. 9, г).

Структура экстракционных лигандов – (RO)₂P(O)OH (R – алкильная группа), где фосфат присутствует в виде фосфодиэфирной связи. Эта структура сходна с фосфодиэфирным участком тейхоевых кислот в составе бактериальных клеточных стенок. Поэтому значения *K*_{ex} для DENP и DBP сравнимы с коэффициентами связывания фосфодиэфирными участками клеточных стенок бактерий. В общем, модель, в соответствии с которой карбоксильный участок имеет большее сродство к средним РЗЭ и фосфатный участок – к тяжелым РЗЭ, может объяснить процесс адсорбции РЗЭ бактериями в согласии с выпуклой формой для средних и резким повышением для тяжелых РЗЭ, а также изменения адсорбции в зависимости от соотношения концентраций бактерий и РЗЭ (рис. 10).

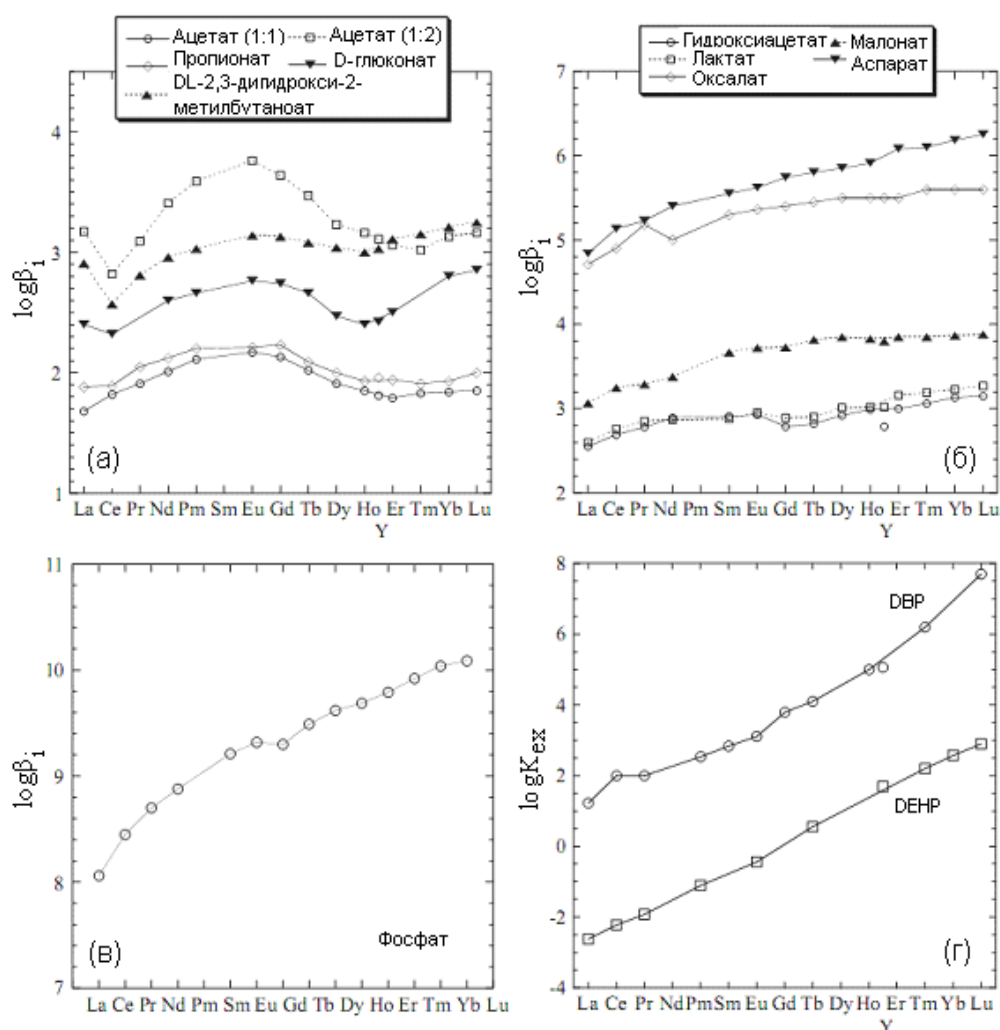


Рис. 9. Константы устойчивости, β_i , комплексов РЗЭ с (а) простой карбоксильной кислотой (комплексы 1:1 и 1:2) и карбоксильной кислотой с двумя или больше ОН-группами в лиганде; (б) бидентатной карбоксильной кислотой и аминокислотой; (в) фосфорной кислотой. (г) Константы экстракции, K_{ex} , РЗЭ для ди(*n*-бутил)фосфорной кислоты (DBP) и ди(2-этил-гексил)фосфорной кислоты (DENP).

По данным [18] адсорбция ионов металла (Cd^{2+}) происходит предпочтительно на фосфатных группах при рН ниже 4,5, и вклад карбоксильных групп повышается с ростом рН. Поскольку эксперименты [17] проводились при рН < 4,5, можно

предположить, что РЗЭ предпочтительно адсорбируются фосфатными группами. Эта возможность подтверждается повышением адсорбции (K_d) тяжелых РЗЭ при высоких концентрациях бактериальных клеток (рис. 10), поскольку тяжелые РЗЭ предпочтительно связываются фосфатной группой. Уменьшение адсорбции (K_d) тяжелых РЗЭ при малых концентрациях бактерий свидетельствует, что вклад карбоксильных групп становится больше при насыщении фосфатных групп РЗЭ.

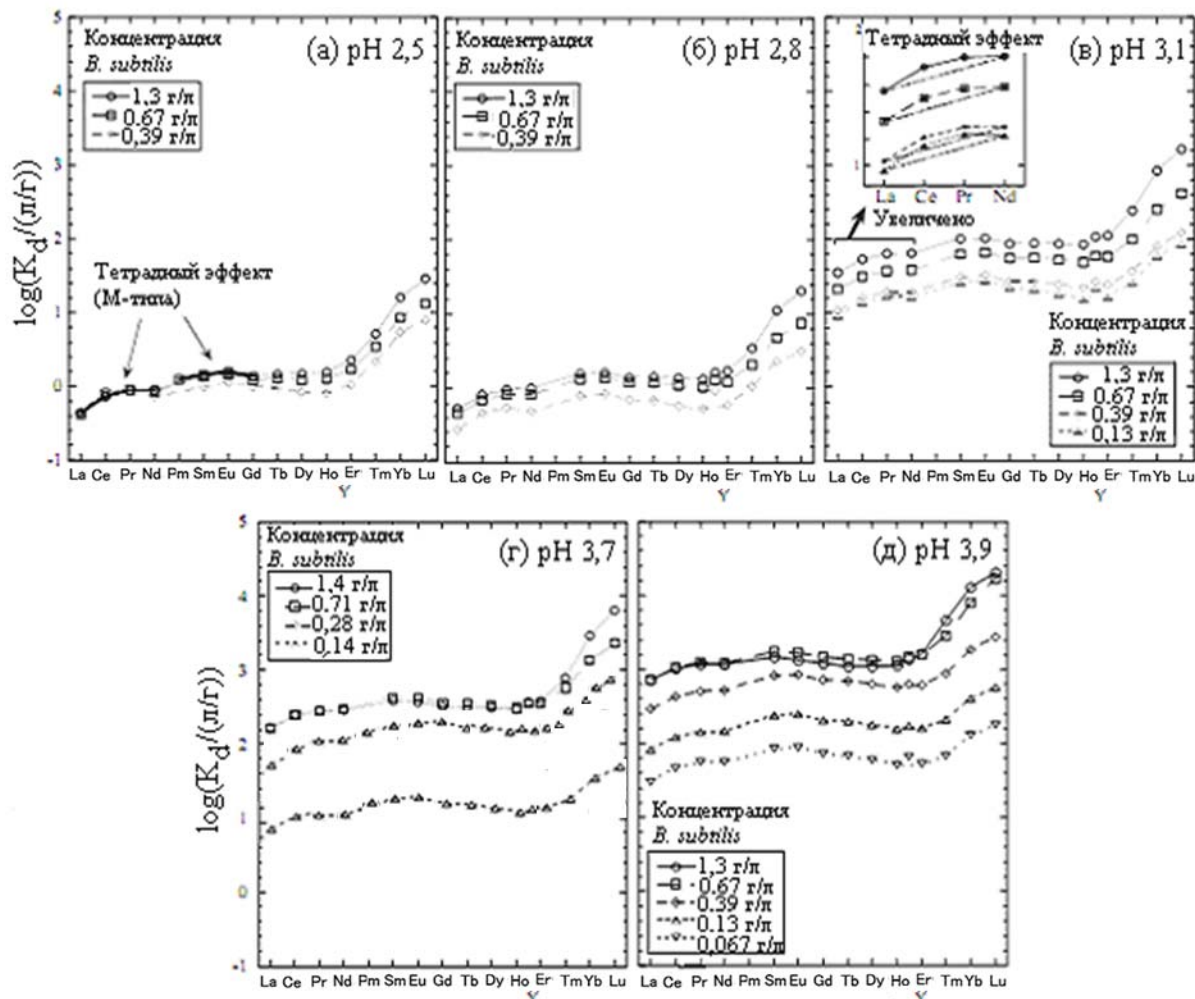


Рис. 10. Коэффициенты распределения, K_d , РЗЭ для *Bacillus subtilis* при различных значениях рН между 2,5 и 3,9. Концентрация *B.subtilis* указана на каждой диаграмме, концентрация РЗЭ составляет 100 мкг/л.

Значения K_d возрастают с увеличением концентрации бактерий при данном рН, а также с увеличением рН при данной концентрации бактерий (рис. 10, 11). Зависимости K_d от рН указывают на то, что значение фосфатных групп для адсорбции РЗЭ уменьшается с повышением рН. Значения K_d при различных рН нормировали к значениям при рН 2,5 (рис. 12). Уменьшение K_d с ростом атомного номера Z становится более выраженным при увеличении рН, особенно между La и Ho. Учитывая, что $\log \beta$ (константы устойчивости) монотонно увеличивается с ростом Z для фосфатных групп, можно заключить, что их вклад в адсорбцию РЗЭ бактериальными клеточными стенками снижается при повышении рН.

Тетрадный эффект М-типа (выпуклые участки на кривых рис. 10) наблюдается для всех экспериментальных результатов, особенно для первых двух тетрад La–Ce–Pr–Nd и (Pm)–Sm–Eu–Gd. Этот эффект объясняется различными значениями энергии стабилизации РЗЭ в поле лиганда вследствие различий энергетических уровней $4f$ -

электронов РЗЭ. Когда РЗЭ в водной фазе находится преимущественно в виде гидратированного иона, как в исследовании [17], тетрадный эффект наблюдается при адсорбции РЗЭ во внутренней координационной сфере. Сходные результаты наблюдались также при адсорбции РЗЭ на поверхностях глин, но тетрадный эффект отсутствовал, если РЗЭ адсорбировались во внешней координационной сфере [19, 20]. Поэтому наличие указанного эффекта в экспериментах [17] свидетельствует о включении РЗЭ во внутреннюю координационную сферу при адсорбции на бактериях.

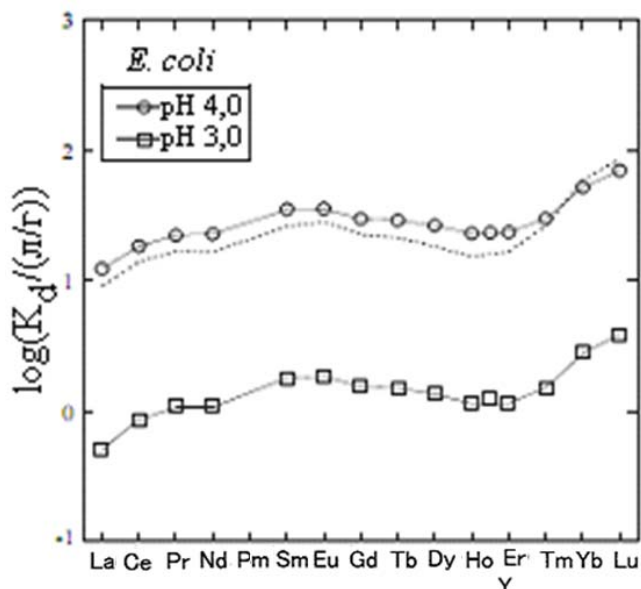


Рис. 11. Коэффициенты распределения, K_d , РЗЭ для *Escherichia coli* при pH 3,0 и 4,0. Концентрация *E. coli* – 0,20 г/л, концентрация РЗЭ – 100 мкг/л. Для сравнения коэффициенты распределения для *Bacillus subtilis* (концентрация *B. subtilis*: 0,13 г/л; pH 3,1) отмечены пунктиром.

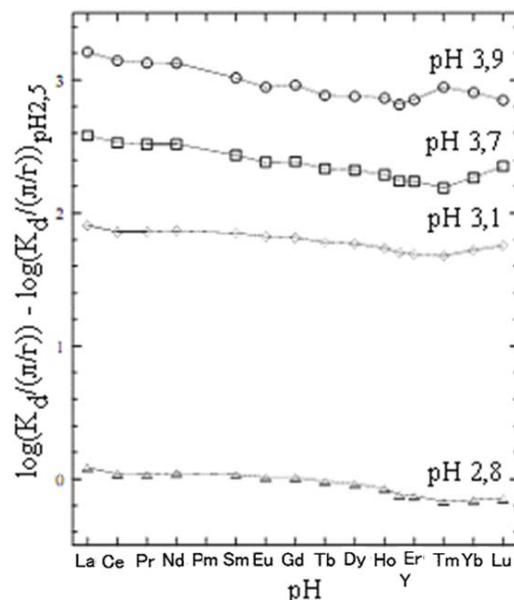


Рис. 12. Зависимость от pH коэффициентов распределения, K_d , РЗЭ при различных значениях pH от 2,8 до 3,9, нормированных к значениям K_d при pH 2,5, для *B. subtilis*. Концентрация *B. subtilis* – 1,3 г/л (кроме pH 3,7, при котором она составляла 1,4 г/л).

Предложенная в [17] интерпретация подтверждается спектроскопическими исследованиями адсорбции РЗЭ, такими как лазерная флуоресцентная спектроскопия [21, 22], а также исследованиями методами ЯМР, в которых показано формирование комплекса Eu (III) во внутренней координационной сфере.

Неорганические адсорбенты. Исследовали адсорбцию РЗЭ на δ -MnO₂ и оксигидроксида железа (осадках, суспендированных в водных растворах NaCl) [23]. Обнаружена аномалия распределения Ce между суспендированным δ -MnO₂ и растворами, в отличие от его адсорбции на оксигидроксида железа и содержания в растворах. Йодометрическое титрование осадков δ -MnO₂, содержащих различные количества атомов Ce, показало, что в присутствии δ -MnO₂ Ce(III) окисляется до Ce(IV), при этом Mn(IV) восстанавливается до Mn(III) на поверхности δ -MnO₂ в процессе протонного переноса между Ce(III) и δ -MnO₂, и/или часть растворенного Mn(II) адсорбируется на δ -MnO₂ или CeO₂.

Зависимости $\log K_d$ (РЗЭ: δ -MnO₂/раствор) похожи на зависимости $\log K_d$ (РЗЭ: FeOOH/раствор). Однако на кривых $\log K_d$ (РЗЭ: δ -MnO₂/раствор) существенно больше выражено аномальное значение $\log K_d$ для Се (рис. 13, 14).

Величины $\log K_d$ (РЗЭ) (рис. 14) для удобства умножались на соответствующее число во избежание перекрывания графиков $\log K_d$ (РЗЭ) друг с другом. Экспериментальные значения K_d (РЗЭ: FeOOH/раствор) характеризуются слабой аномалией для Се и не изменяются в диапазоне рН от 5,6 до 6,6, в отличие от системы δ -MnO₂. Обсуждается возможность окисления Се(III) растворенным O₂ на поверхности оксигидроксида железа, имеющей высокую реакционную способность.

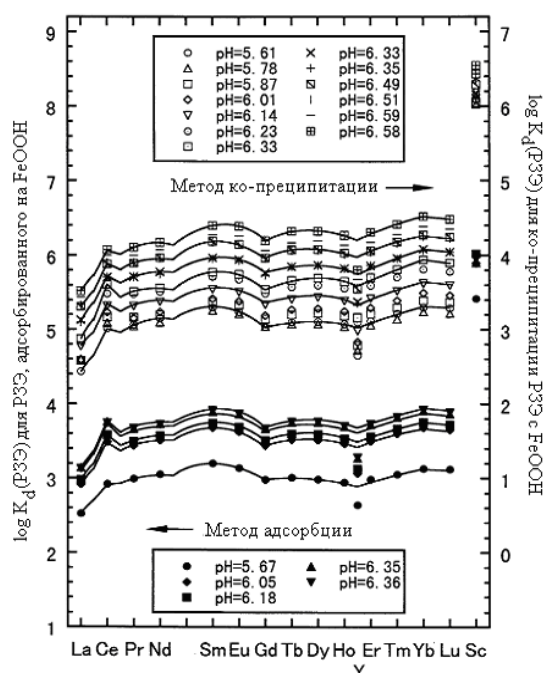


Рис. 13. Ряды отклонений $\log K_d$ (РЗЭ) между суспензией оксигидроксида железа и растворами, полученными методами соосаждения и адсорбции.

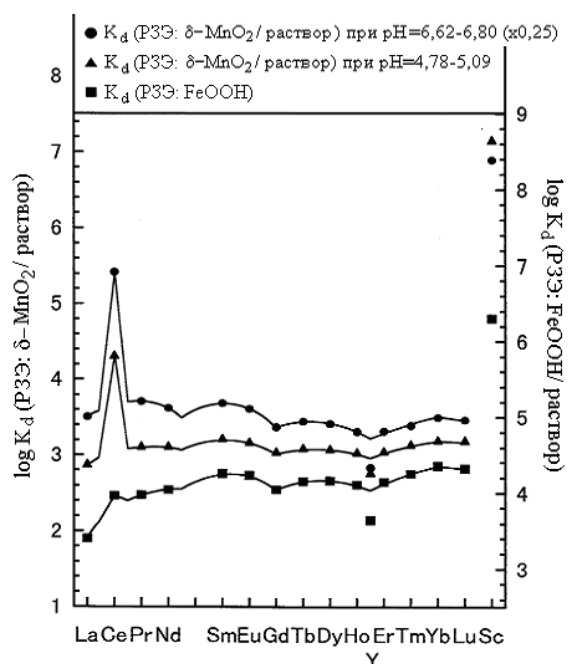


Рис. 14. Сравнение рядов отклонений $\log K_d$ (РЗЭ: δ -MnO₂/раствор) в системе с более низким (4,78–5,09) и более высоким (6,62–6,80) рН с соответствующими значениями $\log K_d$ (РЗЭ: FeOOH/раствор) при более высоком (6,4–6,6) рН.

С другой стороны, аномальное значение $\log K_d$ для Се возрастает при рН от 4,7 до 6,5, но становится малым при рН > 6,5. Уменьшение аномального распределения Се при повышении рН связано с резким увеличением поглощения La и Pr (рис. 15).

Авторы [23] рассматривали отличия в адсорбционном поведении элементов одной группы (РЗЭ и Sc). На изменение соотношения $K_d(\text{Sc})/K_d(\text{Lu})$ (рис. 16) влияет комплексообразование $\text{Sc}^{3+}_{(\text{aq})}$ с $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$. Скандий имеет намного большую константу комплексообразования $\text{ScOH}^{2+}_{(\text{aq})}$, чем РЗЭ. Количество $\text{ScOH}^{2+}_{(\text{aq})}$ для полностью растворенного Sc^{3+} в 0,5 М растворе NaCl изменяется от 3% при рН = 4,7 до 80% при рН = 6,8.

Фракционирование между Y и РЗЭ наблюдается во всех экспериментах [24]. При рН ≥ 5 на зависимостях коэффициентов распределения между оксигидроксидом железа и раствором от Z наблюдается тетрадный эффект М-типа и аномальное поведение La, Gd и, возможно, Lu. По сравнению с другими РЗЭ эти элементы

обладают значительно меньшим сродством к FeOOH. Такое фракционирование нечувствительных к окислению-восстановлению РЗЭ и Y не может быть объяснено различиями их ионных радиусов, и очевидно, что поведение этих элементов в водном окружении зависит от электронной структуры. Скорость окисления Ce(III) значительно уменьшается в первые минуты после формирования частиц оксигидроксида железа, окислительная способность систем, осаждающих оксигидроксид железа, по отношению к Ce(III), значительно выше, чем систем с предварительно осажженным FeOOH.

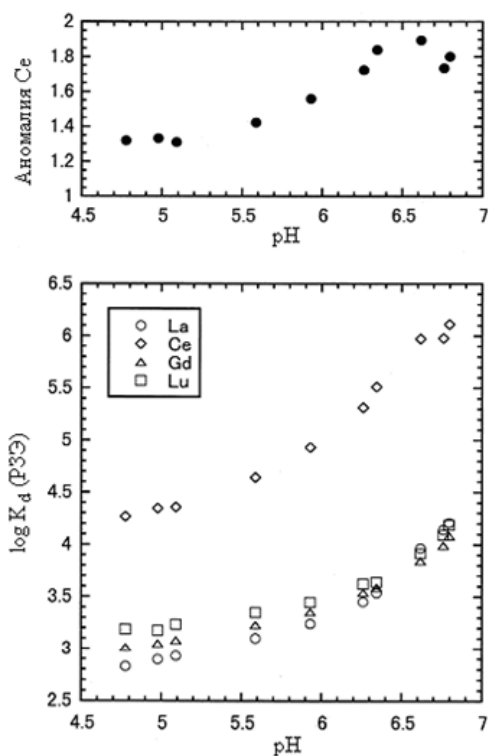


Рис. 15. Зависимость от pH значений $\log K_d(\text{РЗЭ})$ для La, Ce, Gd и Lu, и аномалия Ce, рассчитанная как $\log K_d(\text{Ce}) - \{\log K_d(\text{La}) + \log K_d(\text{Pr})\}/2$.

Зависимости $\log K_d$ (РЗЭ: $\delta\text{-MnO}_2/\text{раствор}$) при различных pH (рис. 16, 17) не точно повторяют форму друг другу, что свидетельствует о наличии двух тенденций. Первая связана с проявлением тетрадного эффекта на зависимости $\log K_d$ (РЗЭ: $\delta\text{-MnO}_2/\text{раствор}$) и становится заметной при повышении pH от 4,7 до 6,8. Вторая объясняется предпочтительной адсорбцией легких РЗЭ на $\delta\text{-MnO}_2$ при повышении pH раствора [23].

Магнетит, покрытый сферическими наночастицами сульфида железа (II), использовали для поглощения La из водной среды [25]. Методом термогравиметрического анализа показано, что магнитные частицы имели высокую термостабильность и могли применяться в широком диапазоне температур. Поскольку pH – важный фактор, влияющий на поглощение катионов из водных растворов, изучалась зависимость адсорбции La(III) от pH. При повышении pH от 2,2 до 3,5 емкость адсорбента увеличивается от 1,9 до 98,7 мг/г. При pH > 3,5 величина адсорбции изменяется незначительно, достигается плато. Однако при дальнейшем повышении pH больше отрицательно заряженных центров поверхности становятся доступными для адсорбции ионов La(III), что приводит к увеличению адсорбции. При более высоких pH происходит гидроксидирование La(III), поэтому его оптимальное значение составляет 5,0.

Низкие значения ионной силы, соответствующие концентрациям NaCl до 0,03 моль/л, оказывают слабое влияние на адсорбцию La(III). При повышении концентрации NaCl от 0,03 до 0,2 моль/л поглощающая способность изменяется от 119,3 до 90,4 мг/г.

Этот эффект объясняется конкуренцией между ионами La(III) и Na⁺ за доступные активные центры поверхности наноструктур Fe₃O₄/FeS. Емкость адсорбента для La(III) возрастает при уменьшении температуры раствора, что свидетельствует о том, что процесс адсорбции – экзотермический.

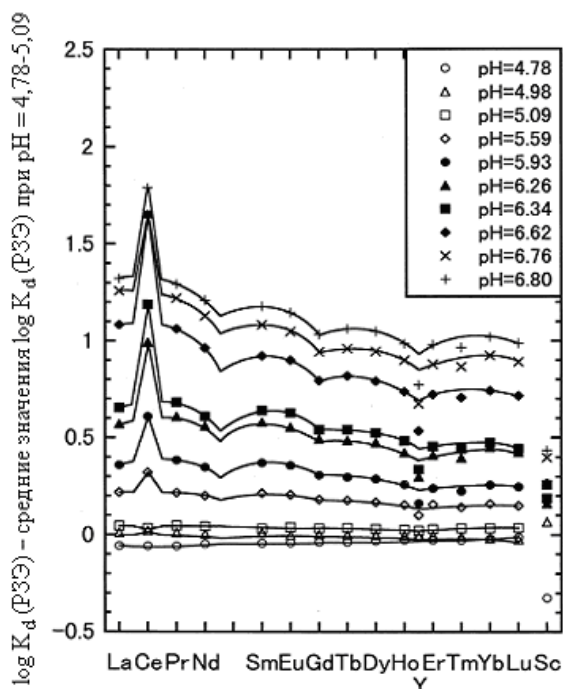


Рис. 16. Ряды отклонений $\log K_d(\text{PЗЭ})$ относительно средних значений трех наборов данных $\log K_d(\text{PЗЭ})$ в системе с более низким рН (4,78–5,09).

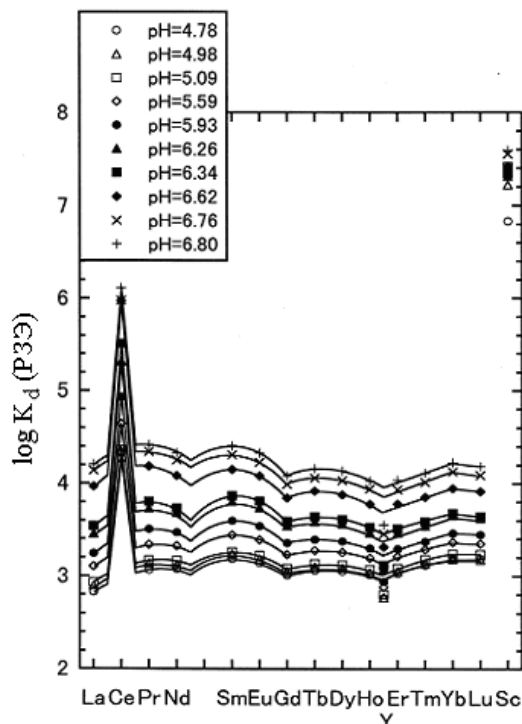
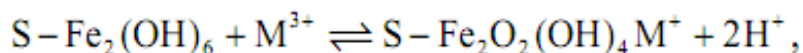
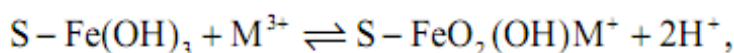
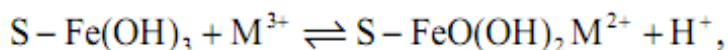


Рис. 17. Ряды отклонений $\log K_d(\text{PЗЭ})$ между суспензией $\delta\text{-MnO}_2$ и водными растворами 0,5 М NaCl после выдержки в течение \approx 130 ч.

Магнитные наноструктуры эффективно регенерируются и могут быть использованы повторно в результате обработки их 0,05 М CaCl₂ [25]. Следует учитывать токсичность сульфидов при ингаляции, введении под кожу и внутривенно. При подкожном введении дибутилсульфидов разной структуры было установлено, что разветвление только одного радикала (2-метилтиаоктан-4) снижает токсичность в 2 раза, а при наличии двух разветвленных радикалов (2,6-диметилтиаоктан - 4) токсичность еще заметнее снижается.

Известно, что PЗЭ образуют комплексы с гидроксидом или карбонатом при рН выше \sim 5,5. Сорбцию металла осадками гидроксида железа можно представить в виде



где S – объем твердого тела и M³⁺ – ион иттрия или PЗЭ [26]. Растворенные в морской воде PЗЭ главным образом присутствуют в виде ионов MCO₃⁺(aq) и M(CO₃)₂⁻(aq) [27]. Константы комплексообразования PЗЭ(III)-карбонат рассчитывали в [28].

Y^{3+} ; *а, з* – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)^{2+}$; *д, е* – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)_2^+$; *ж, з* – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)_3$.

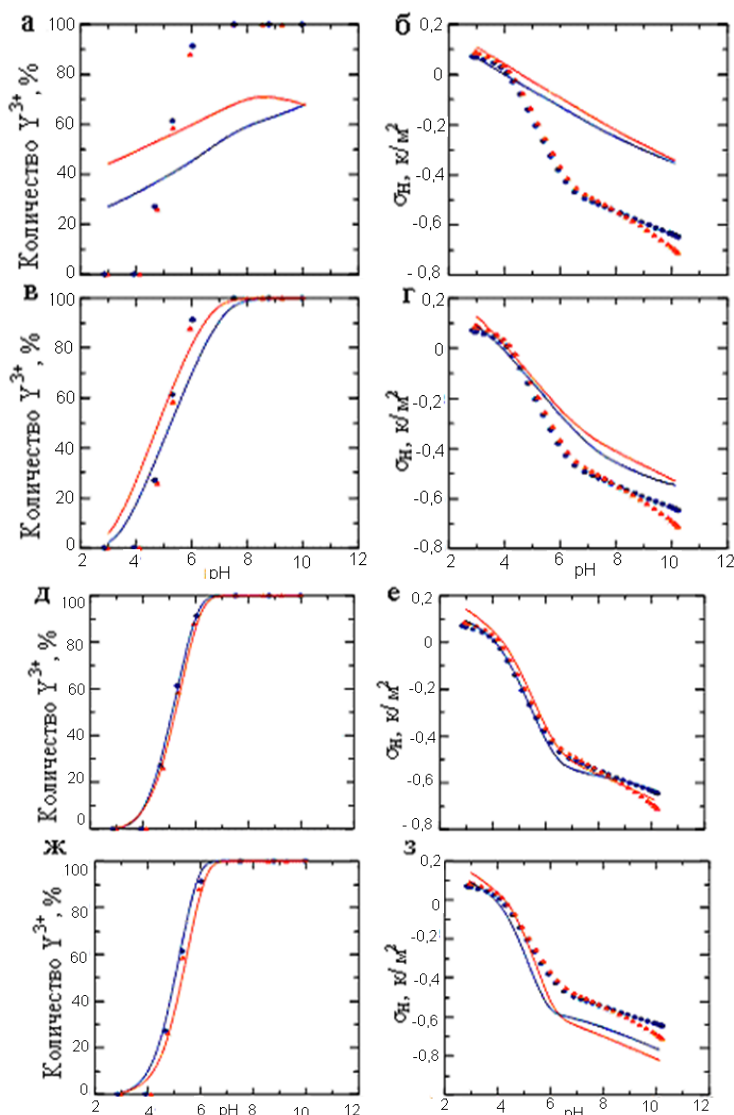


Рис. 19. Протонный поверхностный заряд в присутствии Y^{3+} и количество Y^{3+} (%), адсорбированного на рутиле, в зависимости от pH и ионной силы.

Покрытие поверхности при 100% адсорбции составляет 1,8–1,9 мкмоль/м². Из рис. 19 видно, что единственная реакция, которая может описать экспериментальные данные, – адсорбция на поверхности $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)_2^+$ (рис. 19, *д* и *е*). Модельные кривые на рис. 19, *е* имеют сравнительно малые расхождения с экспериментальными данными, в пределах ± 5 мкк/см².

Данные о протонировании поверхности магнетита и адсорбции Yb^{3+} на магнетите, оксиде алюминия и гематите в растворе $NaNO_3$ при монослойном покрытии поверхности для каждого твердого тела показаны на рис. 21 [33, 34]. При pH ниже 6 (рис. 21, *а*) наблюдается аномалия, причина которой не ясна, но должна быть связана с поверхностными реакциями, в дополнение к обычной адсорбции протонов. Сплошные кривые на рисунках представляют результаты расчетов [31]. Разброс точек свидетельствует, что воспроизводимость экспериментальных данных составляет ± 5 –10 % (количество адсорбированных ионов). Из рис. 21 видно, что модельные кривые, представляющие дигидроксикомплекс Yb^{3+} (уравнение 3) согласуются с большинством экспериментальных данных в пределах воспроизводимости.

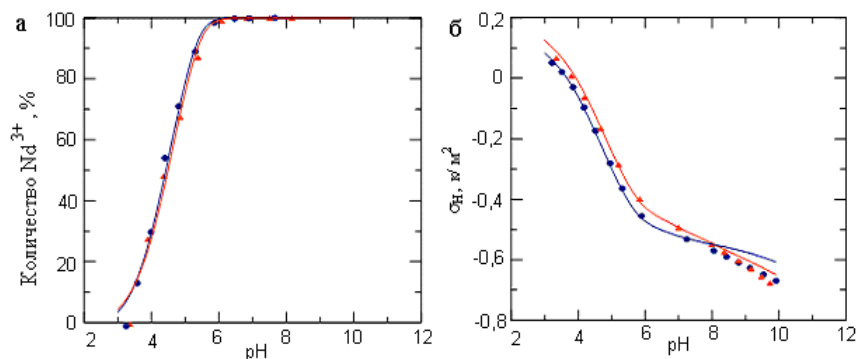


Рис. 20. Протонный поверхностный заряд в присутствии Nd^{3+} и количество Nd^{3+} (%), адсорбированного на рутиле, в зависимости от pH и ионной силы.

Рассматриваемая модель предсказывает пренебрежимо малую зависимость адсорбции от ионной силы (рис. 21, б), что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

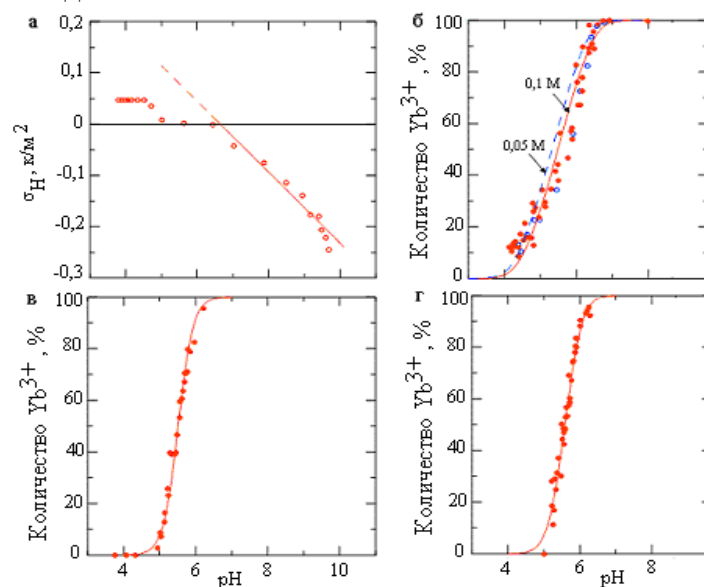


Рис. 21. Протонный поверхностный заряд для магнетита в растворах NaNO_3 и количество Yb^{3+} (%), адсорбированного на магнетите (б), гематите (в) и оксиде алюминия (г), в зависимости от pH и ионной силы. Точками представлены экспериментальные данные, открытые точки – 0,05 М, закрытые – 0,1 М NaNO_3 [33, 34]. а – титрование магнетита в растворе 0,1 М NaNO_3 ; б, в, г – расчетные кривые для реакции образования на поверхности дигидроксикомплекса (уравнение 3): $(>\text{SOH})_2(>\text{SO}^-)_2\text{-Yb}(\text{OH})_2^+$.

Данные по адсорбции Yb^{3+} на кремнеземе в растворах NaNO_3 при двух значениях ионной силы и двух различных покрытиях поверхности представлены точками на рис. 22, а (сравнительно слабое покрытие поверхности при 100% адсорбции – $0,026 \text{ мкмоль/м}^2$) и б (при более значительном покрытии поверхности при) [35]. Кривые на рис. 22, а и б являются расчетными для тетраядерного поверхностного дигидроксикомплекса Yb^{3+} [31]. Эти же экспериментальные данные приведены на рис. 22, в и г, где кривые представляют расчеты для тетраядерного и моноядерного дигидроксикомплексов Yb^{3+} .

Из рис. 22, а и б видно, что образование комплекса $(>\text{SOH})_2(>\text{SO}^-)_2\text{-Yb}(\text{OH})_2^+$ (уравнение 3) может объяснить данные при слабом покрытии поверхности при двух значениях ионной силы. Однако образование этого комплекса не объясняет

экспериментальные данные при большем покрытии поверхности. Среди возможных объяснений можно указать осаждение на поверхности, например $\text{Yb}(\text{OH})_3$ – наименее растворимого из всех гидроксидов YPЗЭ. Для общей концентрации Yb^{3+} в экспериментах рис. 22 рН для осаждения $\text{Yb}(\text{OH})_3$ составлял около 6,5; из рис. 22, а видно, что при этом достигается насыщение адсорбции. Однако рис. 22, б показывает, что большее количество Yb^{3+} адсорбируется при значениях рН > 6,5. Следовательно, возможно, что большинство данных на рис. 22, б относится скорее к осаждению на поверхности, чем к адсорбции. Эти рассуждения объясняют расхождение между экспериментальными данными и расчетной адсорбционной кривой. Образование дигидрокси-комплекса, координированного с одним поверхностным активным центром, в соответствии с реакцией



вместе с тетраядерным комплексом, согласуется с экспериментальными данными. Установление различия между образованием поверхностного осадка и дополнительными адсорбционными формами требует дальнейших исследований.

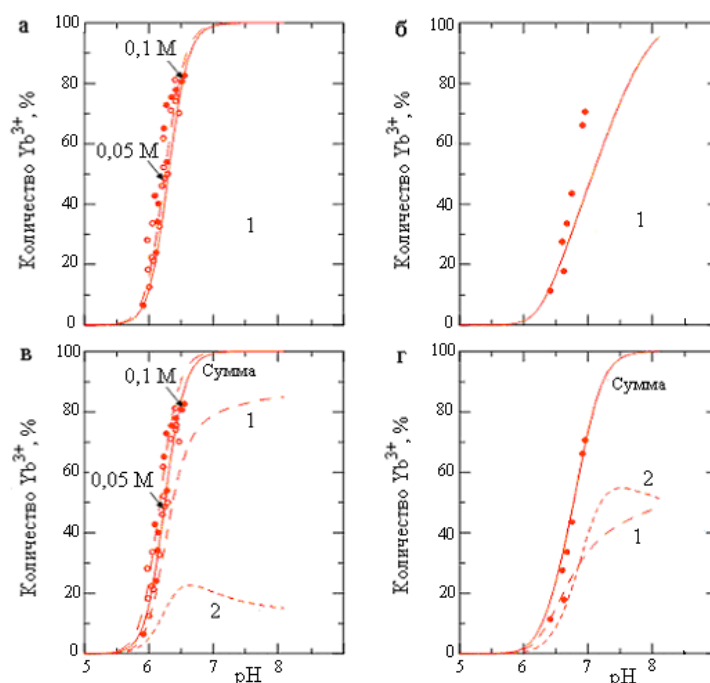


Рис. 22. Адсорбция Yb^{3+} на кремнеземе в растворах NaNO_3 (а, в – 0,1 и 0,05 М, б, г – 0,1 М) в зависимости от рН, ионной силы и покрытия поверхности. Открытые точки – 0,05 М, закрытые – 0,1 М NaNO_3 (экспериментальные данные) [35]. а и б: расчетные кривые при использовании реакции образования на поверхности дигидроксиформ (уравнение 3). Сплошные кривые (в и г) получены при использовании двух уравнений адсорбции Yb^{3+} – (3) и (5). Пунктирные кривые соответствуют индивидуальному вкладу двух поверхностных форм (расчетные данные): 1 – $(>\text{SOH})_2(>\text{SO}^-)_2\text{-Yb}(\text{OH})_2^+$; 2 – $>\text{SO}^- \text{Yb}(\text{OH})_2^+$.

Данные о протонировании поверхности и адсорбции La^{3+} на гематите в растворах NaNO_3 при различном покрытии поверхности обозначены точками на рис. 23, а–г [36]. Наименьшее покрытие поверхности (рис. 23, б) – 0,039 мкмоль/м², наибольшее (рис. 23, г) – 0,39 мкмоль/м² при 100% адсорбции. Сплошные кривые на рис. 23 представляют результаты расчетов [31]. Как и для Yb^{3+} на кремнеземе (рис. 22), образования только тетраядерных форм недостаточно для объяснения данных рис.

23. Осаждение $\text{La}(\text{OH})_3$ выглядит невероятным в условиях экспериментов рис. 23, б–г, поскольку растворимость $\text{La}(\text{OH})_3$ намного больше, чем $\text{Yb}(\text{OH})_3$. Для общей концентрации La^{3+} в этих экспериментах pH осаждение $\text{La}(\text{OH})_3$ составляет около 8,4. Следовательно, в первом приближении можно использовать две реакции (уравнения 3 и 4) для описания данных адсорбции на рис. 23, б–г, с точностью $\pm 5\%$. Таким образом, при увеличении покрытия поверхности расчеты показывают отчетливую тенденцию возрастания роли в адсорбции мононуклеарных, по сравнению с тетра-нуклеарными, поверхностных дигидроксицентров.

Однако наблюдается несоответствие расчетных кривых рис. 23, а с экспериментальными данными. Попытки получения лучшего соответствия с использованием других поверхностных форм не привели к удовлетворительным результатам по данным как адсорбции, так и поверхностного протонирования, во всем диапазоне условий рис. 23, а–г. Поскольку осаждение $\text{La}(\text{OH})_3$ выглядит невероятным в условиях проведения экспериментов, возможно, что при адсорбции La^{3+} на гематите происходит растворение поверхности твердого тела при pH выше 7,0 [37].

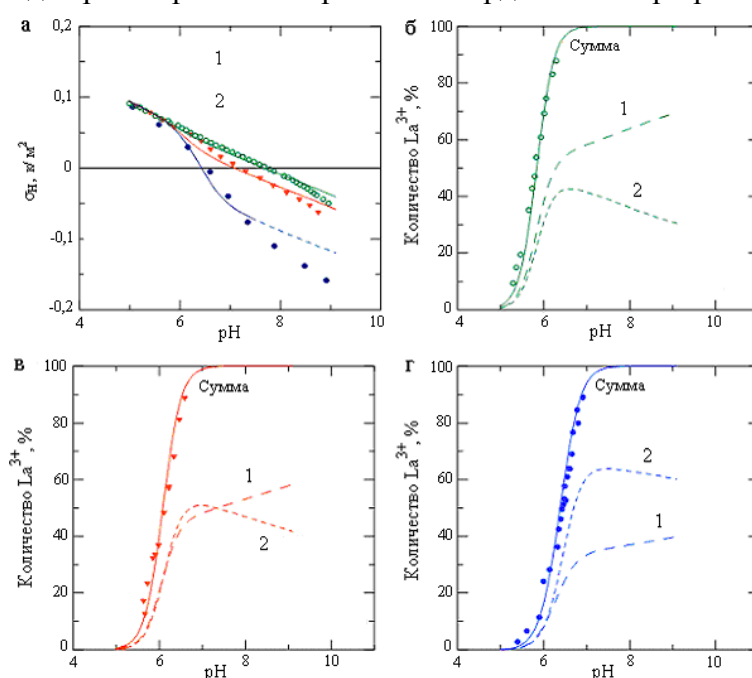


Рис. 23. Протонный поверхностный заряд в присутствии La^{3+} и количество La^{3+} (%), адсорбированного на гематите, в зависимости от покрытия поверхности и pH. Точки соответствуют экспериментальным данным [36]. Сплошные кривые представляют расчеты при использовании реакций образования тетра-нуклеарных поверхностных дигидроксиформ (уравнение 3) и мононуклеарных поверхностных дигидроксиформ (уравнение 5). Пунктирные кривые (б–г) соответствуют индивидуальным вкладам двух поверхностных форм: 1 – $(>\text{SOH})_2(>\text{SO}^-)_2\text{-La}(\text{OH})_2^+$; 2 – $\text{SO}^-\text{-La}(\text{OH})_2^+$.

Данные по адсорбции Gd^{3+} и Y^{3+} на оксиде алюминия из растворов NaClO_4 при покрытии поверхности $0,16 \text{ нмоль/м}^2$ (при 100% адсорбции) показаны точками на рис. 24 [38]. Покрытие поверхности в данном случае намного ниже, чем при адсорбции на других оксидах [30–36]. Эксперименты проводились при различных температурах от 15 до 35°C. Кривые на рис. 24 представляют расчеты, относящиеся к 25°C для двух различных стехиометрических реакций с участием тетра-нуклеарных форм [31]. Реакция с участием дигидроксиформ (уравнение 3) при 25°C соответствует данным по адсорбции Gd^{3+} в пределах $\pm 5\text{--}10\%$ его адсорбированного количества. Однако

образование моногидроксиформ (уравнение 2) также соответствует при 25°C указанным данным. В первом приближении, подобное же заключение можно сделать для кривых Y^{3+} (рис. 24). Заметим, что эти результаты отличаются от данных по адсорбции (и протонированию поверхности) Y^{3+} на рутиле (рис. 19), где уравнение 2 не подходит для описания основного процесса [31].

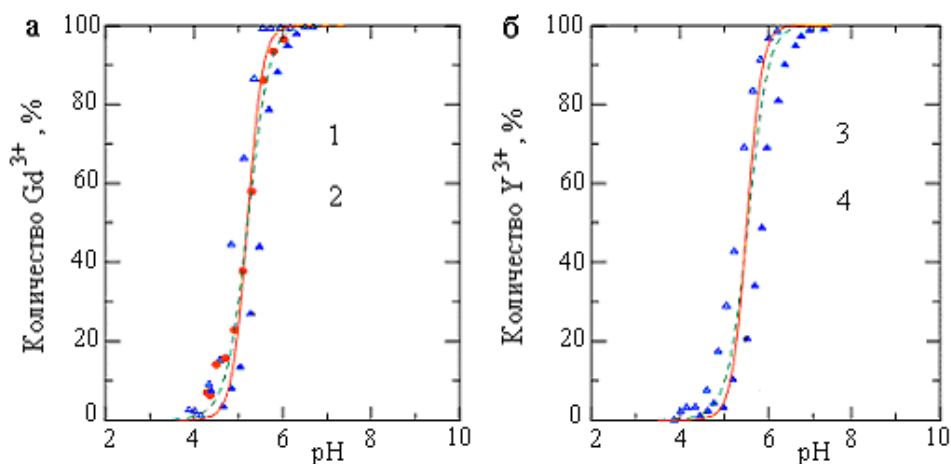


Рис. 24. Адсорбция Gd^{3+} и Y^{3+} на оксиде алюминия в растворах $NaClO_4$ в зависимости от pH и температуры. Точками представлены экспериментальные данные [38]. Сплошные кривые представляют расчеты при использовании реакции образования поверхностных дигидрокси-форм (уравнение 3), пунктирные – моногидроксиформ (уравнение 2): 1 – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Gd(OH)_2^+$; 2 – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Gd(OH)^{2+}$; 3 – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)_2^+$; 4 – $(>SOH)_2(>SO^-)_2-Y(OH)^{2+}$.

Связывание ионов Ln со стенками пор стекла викор (96 % SiO_2) и их координирование с молекулами воды изучено в [39]. Некоторые аспекты адсорбции РЗЭ на кремнии и керамике из нитрида кремния изучены в [40, 41]. Изучение процессов сорбции и десорбции редкоземельных металлов природными цеолитами проводили в [42].

Глауконит к катионам иттрия, гадолиния, лантана, проявляет повышенную (по сравнению с элементами низших периодов) обменную способность, составляющую 0,2 – 0,3 ммоль/г, в интервале равновесных концентраций 0...0,1 моль/л. Для сравнения насыщение глауконита ионами кальция, железа, магния, цинка, меди, марганца не превышает 0,15 ммоль/г в том же интервале равновесных концентраций [43]. Компьютерное моделирование позволяет предсказать высокую селективность материала к группе РЗЭ [44].

Влияние на адсорбцию других веществ. Изучали адсорбцию редкоземельных элементов на MnO_2 в присутствии органического соединения – гумата [45]. Установлено, что на зависимостях K_d от порядкового номера РЗЭ наблюдается очень слабая аномалия Се (тетрадный эффект), либо совсем не проявляется??, если РЗЭ присутствуют в виде комплексов с гуматом. Наиболее вероятно, что уменьшение (отсутствие) аномалии Се происходит вследствие двух факторов: затруднения окисления Се(III) из-за покрытия поверхности MnO_2 молекулами гумата; 2)) невозможности предпочтительного удаления Се(IV из раствора в связи с комплексообразованием РЗЭ с органическим веществом. Константы связывания РЗЭ с гуминовыми веществами (K_c) изменялись в пределах $8,9 < \log K_c < 16,5$ при всех экспериментальных условиях, при переходе от La до Lu наблюдалось постепенное

увеличение K_c на 2–3 порядка. Значение K_c возросло при повышении pH и уменьшении ионной силы [46].

Изучалось влияние сидерофора десферриоксамина В (ДФО) (сидерофоры – низкомолекулярные вещества различной химической структуры, синтезируемые многими микроорганизмами, которые эффективно связывают железо) на адсорбцию одиннадцати РЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и Er на γ -Al₂O₃ и клетках *Pseudomonas fluorescens* при нейтральном pH. В присутствии ДФО адсорбция РЗЭ на γ -Al₂O₃ и клетках *P. fluorescens* уменьшается с увеличением атомного номера элемента, особенно для Ce. Адсорбция Ce была значительно ниже, чем соседних РЗЭ, La и Pr. Изучение комплекса «Ce-ДФО» методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии показало, что Ce находится в четырехвалентном состоянии. Добавление гидроксиламмония приводит к восстановлению Ce(IV) в комплексе до Ce(III), что сопровождается исчезновением аномалии Ce. Эти результаты показывают, что ДФО может окислять Ce(III) до Ce(IV), что подтверждается электрохимическими экспериментами. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что окислительно-восстановительный потенциал пары Ce(IV)/Ce(III) в комплексе с ДФО значительно ниже, чем стандартный окислительно-восстановительный потенциал, а стабильность комплекса «Ce(IV)-ДФО» намного выше, чем Ce(III)-ДФО. Это свидетельствует о том, что аномалия Ce наблюдается вследствие окисления комплекса Ce(III)-ДФО до более стабильного Ce(IV)-ДФО [47].

Важнейшие области применения. Применению РЗЭ и их соединений посвящено много статей в отечественной и зарубежной литературе. В них подробно рассмотрены вопросы, связанные с направлениями, целесообразностью и эффективностью использования РЗЭ. Ниже приведены лишь наиболее важные и интересные области применения РЗЭ, получившие развитие в прошедшие 15 лет, связанные, главным образом, с использованием наноструктур и структур с развитой поверхностью.

Медицина. Нейтронозахватная терапия [47] – сравнительно новый способ лечения онкологических заболеваний является особенно актуальным сегодня, поскольку развитие нанотехнологий может существенным образом улучшить его эффективность.

Основная проблема нейтронозахватной терапии – получение нетоксичных препаратов или нанокомпозигов, обладающих высокими нейтронозахватными свойствами и способностью селективно проникать в опухолевые клетки [48–61]. Как известно, наибольшее сечение захвата тепловых нейтронов имеет изотоп гадолиния ¹⁵⁷Gd.

В нейтронозахватной терапии могут использоваться в качестве носителей гадолинийсодержащих соединений магнитные наночастицы, нанотрубки, фуллерены, органические дендримеры, углеродные и кремниевые нанопроволоки, липосомы, а также полимерные соединения (например, капсулы из белков вирусной оболочки или других белков невирусного происхождения). Такие средства доставки гадолиния модифицируются специфичными к мишени лигандами, например антителами и пептидами, которые взаимодействуют с опухолевыми антигенами или рецепторами на поверхности опухолевых клеток [56, 58].

В обзоре [56] проанализировано современное состояние разработки новейших средств для нейтронозахватной терапии. Приведены примеры средств молекулярной формы на основе порфиразинов и фталоцианинов, одновременно содержащих бор и гадолиний. Рассмотрены возможности создания Gd-содержащих нанокомпозигов на основе биополимеров, дендримеров, липосом, белков и наночастиц.

Возможность применения гадолиния в составе нанокompозитов с тераностическими функциями для нейтронзахватной терапии рака изучали в Институте химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины. Намечены пути практического применения синтезированных нанокompозитов [55–66].

На основе магнетита синтезированы различные нанокompозиты типа ядро/оболочка медико-биологического применения [58–66]. Исследованы их физические и химические свойства, установлены общие закономерности процессов синтеза. Осуществлено допирование поверхности наноразмерного магнетита неорганическими соединениями Gd, например, оксидом и боратом гадолиния.

В частности, разработана перспективная для практического применения одностадийная методика синтеза новых типов нанокompозитов со структурой ядро/оболочка состава $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Gd}_2\text{O}_3$ методом жидкостно-фазового соосаждения солей Gd^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} в стехиометрическом соотношении. Исследованы основные физико-химические свойства нанокompозита. Показано, что коэрцитивная сила нанокompозитов, по сравнению с исходным Fe_3O_4 , растет, вероятно, в результате взаимодействия магнитных моментов наночастиц магнетита с парамагнитными ионами Gd^{3+} оболочки Gd_2O_3 .

Изучены процессы адсорбционной иммобилизации ионов Gd^{3+} на поверхности нанокompозита Fe_3O_4 /димеркаптосукциновая кислота ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{DMSA}$). Установлены особенности адсорбции Gd^{3+} нанокompозитом в зависимости от концентрации катионов гадолиния. Определено, что за связывание Gd^{3+} на поверхности нанокompозита отвечают карбоксильные функциональные группы DMSA.

На поверхности наноразмерного однодоменного Fe_3O_4 , модифицированного 3-аминопропилсиланом, иммобилизована диэтилентриаминпентауксусная кислота (DTPA). Изучены адсорбционные свойства нанокompозитов по отношению к ионам Gd^{3+} . Накопление гадолиния в клетках, обработанных наночастицами хитозана, содержащими соединение гадолиния с DTPA [65], было больше, чем в клетках, обработанных Gd-DTPA [55]. Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствовали о поглощении (посредством эндоцитоза) наночастиц хитозана, связанных с Gd-DTPA . По-видимому, клетки имеют высокое сродство к наночастицам хитозана, что объясняет накопление и удерживание этих частиц в опухолевых клетках [49].

Для успешного проведения гадолинийнейтронзахватной терапии требуется доставка и удерживание достаточного количества гадолиния в опухолевых тканях в течение времени нейтронного облучения. Авторы [50] предложили способ приготовления нейтронзахватных агентов с использованием комплексов Gd-DTPA с поликатионным пептидом – поли-L-лизином (pLL), инкапсулированных в покрытых полиэтиленгликолем липосомах. Комплексообразование Gd-DTPA с pLL не только повышает эффективность инкапсулирования Gd-DTPA в липосомы, но и значительно ограничивает выход Gd-DTPA из липосом. Такие липосомы, содержащие Gd-DTPA , могут использоваться для доставки гадолиния в обширные опухоли для нейтронзахватной терапии и получения диагностических изображений опухолей методами магнитнорезонансной томографии (МРТ).

Для концентрирования лекарственных препаратов и контрастирующих агентов в определенных органах, тканях и клетках были приготовлены полупроводниковые наночастицы ДНК– TiO_2 , модифицированные Gd(III) . Такие частицы обнаруживаются в клетках методом МРТ. Эти меченые частицы удерживаются в определенных внутриклеточных мишенях посредством гибридизации ДНК [51]. Таким образом, реализуется взаимодействие наночастиц или нанокompозитов с определенными последовательностями ДНК при сохранении возможности их детектирования.

Интерес представляет содержащий гадолиний эндоэдральный металлофуллеренол (например, $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ – фуллерен, функционализированный гадолинием). Химические и физические свойства содержащих гадолиний эндоэдральных металлофуллеренолов зависят от количества и расположения гидроксильных групп на фуллереновом каркасе. При модифицировании внешнего каркаса $Gd@C_{82}$ большим количеством гидроксильных групп изменяются электронные свойства внутреннего атома металла, электронная плотность и поляризуемость электронов на поверхности каркаса [52, 53]. Хотя $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ первоначально был разработан в качестве нового высокоэффективного контрастирующего агента для МРТ, на моделях животных было показано, что агрегаты наночастиц $Gd@C_{82}(OH)_{22}$ способны ингибировать рост опухоли [54, 55].

Катализ. Данные по исследованию селективности железооксидного катализатора на основе феррита кальция, промотированного РЗЭ, содержатся в [67]. Установлена зависимость количества побочных продуктов в конденсате от порядкового номера РЗЭ.

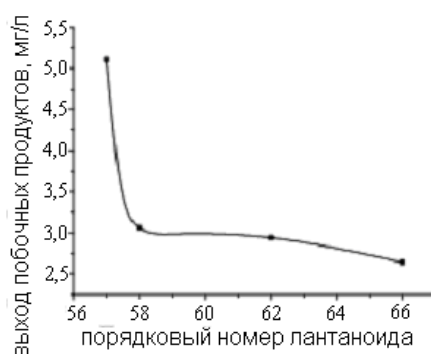


Рис. 25. Влияние порядкового номера лантаноида на выход побочных продуктов в реакции конверсии СО.

Большинство современных промышленных катализаторов являются промотированными. В работе [67] внимание уделено структурным промоторам, изменяющим химический состав катализатора. Широкое применение в очистке промышленных газов и выхлопных газов автомобилей получили церий-оксидные катализаторы. Каталитическое действие оксида церия заключается в том, что он понижает энергию активации процессов разложения органических соединений на CO_2 и H_2 . В связи с этим были синтезированы образцы, промотированные металлами подгруппы лантаноидов (лантан, церий, самарий, диспрозий). Исследована их каталитическая активность и селективность в реакции конверсии СО. Все синтезированные образцы обладают высокой каталитической активностью, причём содержание лантаноида в катализаторе практически не влияет на степень превращения СО. Однако селективность процесса значительно увеличивается. Так, в образце, не содержащем лантаноида, количество побочных веществ в конденсате составляет 4,71 мг/л. При введении же незначительного количества, например, оксида церия (0,5 %) их содержание падает до 3,36 мг/л. Увеличение содержания оксида церия в образце до 5 % приводит к еще более существенному снижению выхода побочных продуктов (до 0,8 мг/л). Таким образом, введение 0,5%-ной добавки оксида церия в катализатор позволяет в 4 раза снизить выход побочных продуктов по сравнению с промышленным аналогом.

Другие металлы подгруппы лантаноидов (La, Ce, Sm, Dy) обладают подобными свойствами. При этом с увеличением порядкового номера лантаноида возрастает и

селективность катализатора (рис. 28). Была получена зависимость выхода побочных продуктов от порядкового номера лантаноида [67].

Синтезирована серия материалов на основе углеродных нанотрубок и наноксида церия (УНТ – CeO₂) реакцией осаждения нитрата церия в водной среде при комнатной температуре без стабилизаторов [68]. Содержание CeO₂ в нанокompозитах варьируется в пределах 0,66 – 15,29 % масс. Исследована каталитическая каталазоподобная активность наноксида церия, УНТ и их нанокompозитов в реакции разложения пероксида водорода при значениях pH среды 8 – 11. Найдена экстремальная зависимость каталитической активности наноксида церия и церийсодержащих нанокompозитов от pH среды с pH-оптимумом в пределах 9,5 – 10,5. Показано, что увеличение содержания CeO₂ в нанокompозитах приводит к ухудшению его каталитических свойств. Это можно объяснить агломерацией частиц наноксида, уменьшением их удельной поверхности, что приводит к уменьшению количества поверхностных дефектов и соотношения Ce³⁺/Ce⁴⁺. Также было показано, что нанокompозиты типа УНТ – 1CeO₂ и УНТ – 3CeO₂ обладают более высокой каталитической активностью, чем наноксид церия, при всех значениях pH среды, что свидетельствует о целесообразности нанесения наночастиц CeO₂ на углеродный носитель.

Цеолиты, содержащие обменные катионы щелочных металлов, обычно не активны в большинстве реакций превращения углеводов. Активные катализаторы получают путем обмена катионов Na (которые обычно вводят в цеолит при синтезе) на ионы аммония, многозарядные катионы основной подгруппы II группы (Mg ... Ba) или катионы редкоземельных элементов (La, Ce ...), двух- или трехзарядные катионы переходных металлов, а также путем обмена сразу на ионы нескольких типов. Далее продукты обмена необходимо подвергнуть термической активации. Роль активации заключается, прежде всего, в удалении адсорбированной воды, которая сольватирует катионы, а также в перераспределении катионов, которые в процессе активации занимают более выгодные места в кристаллической решетке. Однако при этом могут произойти и некоторые структурные изменения, весьма существенные для катализа [1].

Натриевая форма синтетических цеолитов каталитически наименее активна. Более активны двухвалентные катионные формы – кальциевая, марганцевая, но наиболее высокую активность цеолитовым катализаторам придают редкоземельные элементы – лантан, празеодим, самарий. Натрий путем ионного обмена может быть заменен на любой другой металл. Ионный обмен сопровождается включением соответствующего металла в кристаллическую решетку цеолита. В большинстве случаев используются частично декатионированные цеолиты (так называемая кислотная форма).

Вероятно, в спектре цеолитов с редкоземельными обменными катионами полоса поглощения 3530 см⁻¹ относится к гидроксильным группам, связанным с обменными катионами редкоземельных элементов. Возможно, гидроксильные группы с полосой поглощения 3550 см⁻¹ связаны водородной связью [1].

Предотвращение коррозии. В настоящее время считается, что микроорганизмы вносят существенный вклад в развитие стресс-коррозии магистральных трубопроводов. Например, сульфат-восстанавливающие бактерии (СВБ) считаются основными возбудителями анаэробной питтинговой коррозии, в результате которой выходят из строя трубопроводы, различные виды оборудования нефтяной и газовой промышленности [69].

В результате проведенных исследований по влиянию церия и лантана на рост СВБ выявлено, что церий и лантан в концентрациях выше 0,05 % полностью подавляют

рост бактерий. Полученные данные можно объяснить связыванием лантана фосфатными и карбоксильными группами бактериальных экзополимеров в первые часы инкубации и его удерживанием в течение первых суток. Через двое суток происходит выделение катионов лантана в раствор, возможно, в связи с ослаблением электростатических взаимодействий катионов с группами биополимеров. Также этот факт можно объяснить денатурацией бактериальных белков, так как в данных растворах отсутствуют питательные элементы для бактерий, в результате чего происходит гибель СВБ [69].

Разделение редкоземельных элементов. Разделение в группах редкоземельных и актинидных элементов (с достраиваемыми f -оболочками) требует использования высокоэффективных хроматографических методов, в частности, метода ионообменной хроматографии. Известно, что некоторые из группы редкоземельных металлов можно совершенно освободить от соседних (по группе) элементов посредством ионного обмена. С другой стороны, важное значение для выбора метода концентрирования имеют физико-химические свойства анализируемого соединения (летучесть, плавкость, растворимость). Так, соединения, которые с трудом переводятся в раствор, следует подвергать обогащению методами испарения или направленной кристаллизации [1].

Сорбционные методы извлечения редкоземельных металлов из растворов атомной промышленности обсуждаются в [70].

Термодинамика процесса сорбции анионных комплексов РЗЭ на слабоосновных анионитах и сорбционное разделение РЗЭ на слабоосновном анионите D-403 изучались в [71]. Способом фронтальной ионообменной хроматографии проведено отделение иттрия от церия и эрбия от церия с выходом 34% «чистого» иттрия и 84% эрбия от общего количества сорбированных ионов. Рассчитано число циклов, обеспечивающее полное разделение РЗЭ.

В работе [72] исследовали сорбенты, модифицированные β -дикетонами с помощью супрамолекулярных связей, для концентрирования РЗЭ. Для разделения/концентрирования элементов удобнее использовать сорбенты с нековалентно иммобилизованными комплексообразующими реагентами. Закрепление реагентов с использованием супрамолекулярных связей привлекательно, в первую очередь, из-за простоты получения сорбентов – не требуется проводить многостадийный и часто затратный органический синтез; выбор реагентов и матриц для закрепления (обычно ионообменников или малополярных сорбентов) шире, чем при синтезе сорбентов с привитыми группировками, поэтому потенциально возможно решение большего числа задач. Кроме того, после извлечения элементов на сорбентах с нековалентно иммобилизованными реагентами десорбцию не обязательно проводить с разрушением комплексов элементов; возможна десорбция и с использованием других более «мягких» приемов, например полярными органическими растворителями. К недостаткам таких сорбентов, особенно при извлечении элементов из больших объемов раствора, следует отнести возможность вымывания реагента в процессе концентрирования.

Для извлечения редкоземельных элементов из растворов с рН 0,5÷2,5, содержащих многократный избыток железа (III) и алюминия, в качестве сорбента используют макропористый сульфокатионит с содержанием дивинилбензола от 12 до 20 %. Представленное решение, основанное на различии в сорбируемости ионов образующих и не образующих гидроксокомплексы в растворах с рН 0.5÷2.5, на сульфокатионитах с разной степенью сшивки (разное содержание дивинилбензола) позволяет интенсифицировать процесс отделения железа(III) и алюминия от ионов РЗЭ без добавления в раствор специальных комплексообразующих веществ [73].

Заклучение

Таким образом, в настоящем обзоре рассмотрены основные результаты научных исследований процессов адсорбции редкоземельных элементов на органических и неорганических материалах, поиска веществ, способных связывать эти металлы, разработок методов синтеза адсорбентов, сведения об их структуре, свойствах, механизмах адсорбционных процессов. Обобщена информация о взаимодействии РЗЭ с поверхностью бактериальных клеток. Рассмотрены основные использованные принципы адсорбционного разделения и накопления РЗЭ, а также их применения в актуальных областях, связанных, главным образом, с использованием наночастиц, нанокомпозитов и других структур с развитой поверхностью.

Работа выполнена в рамках проекта № 38/16-н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий» на 2015-2019 гг.

Авторы выражают благодарность проф. Ю.А. Тарасенко за интерес к работе, обсуждение результатов и полезные замечания.

Литература

1. Справочник химика. Химия и химическая технология.
<http://chem21.info/info/1165291/>
2. <http://forbes.net.ua/magazine/forbes/1412778-zolotaya-zhila-s-chem-ukraina-vhodit-v-novuyu-tehnologicheskuyu-eru>
3. <http://365info.kz/2015/04/stanet-li-kazaxstan-liderom-na-mirovom-rynke-redkozemelnyx-metallov/>
4. https://www.gazeta.ru/science/2014/09/05_a_6203945.shtml
5. Chen S., Xiao M., Lu D., Zhan X. Use of a microcolumn packed with modified carbon nanofibers coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous on-line preconcentration and determination of trace rare earth elements in biological samples // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2007. – V. 21, N 15. – P. 2524–2528.
6. Xu Y., Kuraoka E., Usuda S., Kim S.Y., Hitomi K., Tada T., Yamazaki H., Ishii K. VI. 3. Study on adsorption behavior of trivalent rare earths onto a macroporous silica-based TODGA adsorbent from high level liquid waste // CYRIC Annual Report. – 2010-2011. – P. 88–92.
7. Qiang Fu, Limin Yang, Qiuquan Wang. On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater // Talanta. – 2007. – V. 72. – P. 1248–1254.
8. Kun Lu, Hai-Lin Peng. Investigation of rare earth ions adsorption properties of PP-g-AA // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V. 76, I. 10. – P. 1549–1553.
9. Li Zhang, Song-Dong Ding, Tang Yang, Guang-Can Zheng. Adsorption behavior of rare earth elements using polyethyleneglycol (phosphomolybdate and tungstate) heteropolyacid sorbents in nitric solution // Hydrometallurgy. – 2009. – V. 99, I. 1–2, P. 109–114.
10. 10. Liu X., Wang C.Z., Hupalo M., Yao Y.X., Tringides M.C., Lu W.C., Ho K.M. Adsorption and growth morphology of rare-earth metals on graphene studied by *ab initio* calculations and scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 82, I. 24. – P. 245408.
11. 11. Милютин А.Д., Колесников А.В. Эффективное извлечение ионов La(III) и Nd(III) из водных растворов с использованием углеродных наночастиц // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 1. – С. 28–30.
12. 12. Фукс С.Л., Чебакова Н.К., Прокошева Н.В. Исследование процесса адсорбции ионов редкоземельных металлов // ИЦРОН <http://izron.ru/articles/aktualnye->

- voprosy-nauki-i-tehniki-sbornik-nauchnykh-trudov-po-itogam-mezhdunarodnoy-nauchno-praktich/sektsiya-16-bezopasnost-zhiznedeyatelnosti-cheloveka-promyshlennaya-bezopasnost-okhrana-truda-i-ekol/issledovanie-protssessa-adsorbtsii-ionov-redkozemelnykh-metallov/
13. 13. Сазонова В.Ф., Кожемяк М.А., Кладько Т.Н. Адсорбция ионов лантана тонкодиспергированными восками // Вісник ОНУ. Хімія. – 2013. – Т. 18, вип. 4(48). – Р. 54–62.
 14. 14. Мурсалимова М.Л. Физико-химическое обоснование сорбционного извлечения РЗЭ на карбоксильных катионитах из минерализованных растворов и отходов глиноземного производства Уральского региона // Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01. – Москва, 2009. – 156 с.
 15. 15. Moriwaki H., Koide R., Yoshikawa R., Warabino Y., Yamamoto H. Adsorption of rare earth ions onto the cell walls of wild-type and lipoteichoic acid-defective strains of *Bacillus subtilis* // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2013. – V. 97, I. 8. – P. 3721–3728.
 16. 16. Challaraj Emmanuel E.S., Vignesh V., Anandkumar B., Maruthamuthu S. Bioaccumulation of cerium and neodymium by *Bacillus cereus* isolated from rare earth environments of Chavara and Manavalakurichi, India // Indian J. Microbiol. – 2011. – V. 51, N 4. – P. 488–495.
 17. 17. Takahashi Y., Chatellier X., Hattori K.H., Kato K., Fortin D. Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats // Chemical Geology. – 2005. – V. 219. – P. 53–67.
 18. 18. Boyanov M.I., Kelly S.D., Kemner K.M., Bunker B.A., Fein J.B., Fowle D.A. Adsorption of cadmium to *Bacillus subtilis* bacterial cell walls: a pH-dependent X-ray absorption fine structure spectroscopy study // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2003. – V. 67. – P. 3299–3312.
 19. 19. Takahashi Y., Tada A., Kimura T., Shimizu H. Formation of outer- and inner-sphere complexes of lanthanide elements at montmorillonite–water interface // Chem. Lett. – 2000. – P. 701–702.
 20. 20. 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 // Anal. Sci. – 2004. – V. 20. – P. 1301–1306.
 21. 21. Ozaki T., Gillow J.B., Francis A.J., Kimura T., Ohnuki T., Yoshida Z. Association of Eu(III) and Cm(III) with *Bacillus subtilis* and *Halobacterium salinarum* // J. Nucl. Sci. Technol. – 2002. – Suppl. 3. – P. 950–953.
 22. 22. Markai S., Andre's Y., Montavon G., Grambow B. Study of the interaction between europium(III) and *Bacillus subtilis*: fixation sites, biosorption modeling and reversibility // J. Colloid Interface Sci. – 2003. – V. 262. – P. 351–361.
 23. 23. Atsuyuki Ohta, Iwao Kawabe REE(III) adsorption onto Mn dioxide (d-MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by d-MnO₂ // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65, N 5. – P. 695–703.
 24. 24. Bau M. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – V. 63, I. 1. – P. 67–77.
 25. 25. Syamak Bagheryan Facile and efficient method for the adsorption and separation of lanthanum rare earth metal oxide using iron(II) sulfide nanoparticles coated on magnetite // The 1st International Applied Geological Congress, Department of Geology, Islamic Azad University - Mashad Branch, Iran. – 2010. – P. 236–240.
 26. 26. Kelly Ann Quinn Influence of solution and surface chemistry on yttrium and rare earth element sorption // University of South Florida, USA. – 2006. – 158 p.

27. 27. Byrne R.H., Sholkovitz E.R. Marine chemistry and geochemistry of the lanthanides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (Eds. Gschneidner Jr., K.A., Eyring, L.) – 1996. – V. 23. – Elsevier, Amsterdam. – P. 497–593.
28. 28. Atsuyuki Ohta, Iwao Kawabe Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO₃: Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions // Geochemical Journal. – 2000. – V. 34. – P. 439–454.
29. 29. Kelly A. Quinn, Robert H. Byrne, Johan Schijf Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of solution complexation with carbonate // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70, I. 16. – P. 4151–4165.
30. 30. Zhang Z., Fenter P., Cheng L., Sturchio N.C., Bedzyk M.D., Predota M., Bandura A.V., Kubicki J.D., Lvov S.N., Cummings P.T., Chialvo A.A., Ridley M.K., Benzeth P., Anovitz L., Palmer D.A., Machesky M., Wesolowski D.J. Ion adsorption at the rutile–water interface: linking molecular and macroscopic properties // Langmuir. – 2004. – V. 20. – P. 4954–4969.
31. 31. Wojciech Piasecki, Dimitri A. Sverjensky Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2008. – V. 72. – P. 3964–3979.
32. 32. Ridley M.K., Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A. Surface complexation of neodymium at the rutile–water interface: a potentiometric and modeling study in NaCl media to 250 °C // Geochim. Cosmochim. Acta. – 2005. – V. 69. – P. 63–81.
33. 33. Marmier N., Dumonceau A. J., Fromage F. Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina // J. Contam. Hydrol. – 1997. – V. 26. – P. 159–167.
34. 34. Marmier N., Delise 'e A., Fromage F. Surface complexation modeling of Yb(III), Ni(II), and Cs(I) sorption on magnetite // J. Colloid Interf. Sci. – 1999. – V. 211. – P. 54–60.
35. 35. Marmier N., Delise 'e J. A., Fromage F. Surface complexation modeling of Yb(III) and Cs(I) sorption on silica // J. Colloid Interf. Sci. – 1999. – V. 212. – P. 228–233.
36. 36. Marmier N., Fromage F. Comparing electrostatic and non-electrostatic surface complexation modeling of the sorption of lanthanum on hematite // J. Colloid Interf. Sci. – 1999. – V. 212. – P. 252–263.
37. 37. Водяницкий Ю.Н., Шоба С.А., Лопатовская О.Г. Соединения железа в карбонатно-сульфатных почвах на красноцветных кембрийских породах в южном Приангарье // Почвоведение. – 2014. – № 5. – С. 553–562.
38. 38. Kosmulski M. Standard enthalpies of adsorption of di- and trivalent cations on alumina // J. Colloid Interf. Sci. – 1997. – V. 192. – P. 215–227.
39. Hazenkamp M.F., Blasse G. Rare-earth ions adsorbed onto porous glass: Luminescence as a characterizing tool // Chemistry of Materials (USA). – V. 2:2. – P. 105–110.
Давыдов С.Ю., Павлык А.В. Адсорбция редкоземельных металлов на кремнии: изменение работы выхода // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, вып. 7. – С. 1325–1328.
40. Shibata N., Painter G.S., Satet R.L., Hoffmann M.J., Pennycook S.J., Becher P.F. Rare-earth adsorption at intergranular interfaces in silicon nitride ceramics: Subnanometer observations and theory // Phys. Rev. B. – 2005. – V. 72. – P. 140101(R).
41. <http://vestnik.esstu.ru/arhives/Sorption.pdf>
42. Сухарев Ю.И., Потемкин В.А., Григорьева Е.А. Математическое моделирование структуры глауконита уральского месторождения // Известия Челябинского научного центра. – 2004. – Вып. 1 (22). – С. 137–142.
43. Григорьева Е.А. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Челябинск, 2004. – 19 с.
44. Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Le Coz-Bouhnik M. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly

- and lanthanide tetrad effect suppression // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – V. 69, I. 20. – P. 4825–4835.
45. Jeroen E. Sonke, Vincent J.M. Salters Lanthanide–humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70, I. 6. – P. 1495–1506.
 46. Takahiro Yoshida, Takuo Ozaki, Toshihiko Ohnuki, Arokiasamy J. Francis Adsorption of rare earth elements by γ -Al₂O₃ and *Pseudomonas fluorescens* cells in the presence of desferrioxamine B: implication of siderophores for the Ce anomaly // *Chemical Geology*. – 2004. – V. 212, I. 3–4. – P. 239–246.
 47. Брегадзе В.И., Сиваев И.Б. Лекарство-снайпер или химический прицел для нейтрона // *Природа*. – 2004. – № 4. – С. 1–12.
 48. Accumulation of MRI contrast agents in malignant fibrous histiocytoma for gadolinium neutron capture therapy / T. Fujimoto, H. Ichikawa, T. Akisue, I. Fujita, K. Kishimoto, H. Hara, M. Imabori, H. Kawamitsu, P. Sharma, S.C. Brown, B.M. Moudgil, M. Fujii, T. Yamamoto, M. Kurosaka, Y. Fukumori // *Appl. Radiat. and isotopes*. – 2009. – V. 67, N 7–8. – P. S355–358.
 49. Le U.M., Cui Z. Long-circulating gadolinium-encapsulated liposomes for potential application in tumor neutron capture therapy // *Intern. J. Pharmaceutics* – 2006. – V. 312, N 1–2. – P. 105–112.
 50. DNA-TiO₂ Nanoconjugates Labeled with Magnetic Resonance Contrast Agents / P.J. Endres, T. Paunesku, S. Vogt, T.J. Meade, G.E. Woloschak // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, N 51. – P. 15760–15761.
 51. Modulation of structural and electronic properties of fullerene and metallofullerenes by surface chemical modifications / J. Tang, G. Xing, F. Zhao, H. Yuan, Y. Zhao // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2007. – V. 7. – P. 1085–1101.
 52. Biopharmaceutics and Therapeutic Potential of Engineered Nanomaterials / X.-J. Liang, C. Chen, Y. Zhao, L. Jia, P.C. Wang // *Curr. Drug. Metab.* – 2008. – V. 9, N 8. – P. 697–709.
 53. One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes / J. Wang, C. Chen, B. Li, H. Yu, Y. Zhao, J. Sun, Y. Li, G. Xing, H. Yuan, J. Tang, Z. Chen, H. Meng, Y. Gao, C. Ye, Z. Chai, C. Zhu, B. Ma, X. Fang, L. Wan // *Biochem. Pharmacol.* – 2006. – V. 71. – P. 872–881.
 54. Туранская С.П., Турелик М.П., Петрановская А.Л., Туров В.В., Горбик П.П. Нанокompозиты в нейтронозахватной терапии // *Поверхность*. – К.: Наукова думка, 2010. – Вып. 2(17). – С. 355–374.
 55. Пилипчук Є.В., Горбик П.П. В- та Gd-вмісні наноматеріали і нанокompозити для нейтронзахопної терапії // *Поверхность*. – К., 2014. – Вып. 6(21). – С. 150–183.
 56. Pylypchuk Ie.V., Kołodyńska D., Kozioł M., Gorbyk P.P. Gd-DTPA Adsorption on chitosan/magnetite nanocomposites // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – 11. – 168.
 57. Горбик П.П., Петрановская А.Л., Пилипчук Е.В. и др. Синтез магниточувствительных Gd-содержащих наноструктур // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2011. – Т. 2, вып. 4. – С. 385–392.
 58. Пилипчук Е.В., Петрановская А.Л., Горбик П.П. Синтез и свойства нанокompозитов на основе магнетита, модифицированного диэтиленetriаминпентауксусной кислотой // *Наноструктурное материаловедение*. – 2012. – № 3. – С. 47–53.
 59. Пилипчук Є.В. Синтез та властивості магніточутливих гадолінійвмісних нанокompозитів: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18. – К., 2013. – 22 с.
 60. Горбик П.П. Нанокompозити з функціями медико-біологічних нанороботів: синтез, властивості, застосування // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 323–436.
 61. Gorbyk P.P., Lerman L.B., Petranovska A.L., Turanska S.P. Magnetosensitive nanocomposites with functions of medico-biological nanorobots: Synthesis and

- properties // *Advances in Semiconductor Research: Physics of Nanosystems, Spintronics and Technological Applications*. – Chapter 9. – Nova Science Publishers. – New York. – 2014. – 307 p. – P. 161–198.
62. Уварова І.В., Горбик П.П., Горобець С.В., Іващенко О.А., Ульянченко Н.В. Наноматеріали медичного призначення. За ред. В.В. Скорохода. – К.: Наук. думка, 2014. – 415 с.
 63. Пилипчук С.В., Зубчук Ю.О., Петрановська А.Л., Туранська С.П., Горбик П.П. Синтез та властивості нанокompatитів Fe₃O₄/гідроксиапатит/памідронова кислота/ діетилентріамінпентаоцтова кислота/Gd³⁺ // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2015. – Т. 6, № 3. – С. 326–335.
 64. Kołodziejka D., Gęca M., Pylypchuk I.V., Hubicki Z. Development of new effective sorbents based on nanomagnetite // *Nanoscale Res. Lett.* – 2016. – V. 11, N 1. – P. 152.
 65. Gorbyk P.P., Lerman L.B., Petranovska A.L., Turanska S.P., Pylypchuk Ie.V. Magnetosensitive nanocomposites with hierarchical nanoarchitecture as biomedical nanorobots: Synthesis, properties, and application // *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials, Applications of Nanobiomaterials*. Edited by Alexandru Grumezescu. – Chapter 10. – Elsevier. – 2016. – 499 p. – P. 289–334.
 66. Курочкин В.Ю., Ильин А.А., Ильин А.П. Разработка катализатора среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром с использованием соединений типа перовскита и шпинели // *Всероссийский семинар "Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции"*. Труды семинара. – Иваново: Плес, 2008. – С. 24–31.
 67. Бортник Н.В., Бричка А.В., Бакалінська О.М., Бричка С.Я., Картель М.Т. Каталіаподібна активність вуглецевих нанотрубок, декорованих наноксидом церію // *Поверхность*. – К., 2015. – Вып. 7(22). – С. 244–252.
 68. Зайцева О.В. Адсорбция редкоземельных элементов на клеточных стенках накопительных культур сульфатовосстанавливающих бактерий, выделенных из приобского нефтяного месторождения // *Вестник СамГУ – Естественнонаучная серия*. – 2007. - № 8 (58). – С. 341–350.
 69. IV Международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции: материалы / под общей ред. чл.-корр. РАН Авраменко В.А. - Владивосток: Дальнаука, 2012. – 349 с.
 70. Пономарева М.А. Термодинамические характеристики сорбции анионных комплексов редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Санкт-Петербург, 2014. – 136 с.
 71. Архипова А.А. Сорбенты, нековалентно модифицированные β-дикетонами, для концентрирования редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Москва, 2015. – 155 с.
 72. Пат. 2457266 Рос. Федерация: МПК: C22B 59/00, C22B 17/00, C22B 3/24. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из растворов / Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А.

ПРОЦЕСИ АДСОРБЦІЇ В НАКОПИЧЕННІ, РОЗДІЛЕННІ ТА ЗАСТОСУВАННІ РІДКОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

С.П. Туранська¹, Н.В. Опанащук², Н.М. Кусяк², В.В. Туров¹, П.П. Горбик¹,
Д.Б. Каргін³, М.Ж. Кокарев³

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, 03164, Київ, 03164, Україна, sturanska@ukr.net

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка,
вул. В. Бердичівська, 40, Житомир, 10008, Україна

³Євразійський національний університет ім. Л.Н. Гумілева,
вул. Сатпаєва, 2, Астана, 010008, Казахстан

Виконано огляд нових робіт з адсорбції рідкоземельних елементів (РЗЕ) на органічних і неорганічних матеріалах. Узагальнено результати пошуку речовин, які зв'язують РЗЕ, основні дані щодо отримання адсорбентів, їхніх властивостей, структури та механізмів сорбційних процесів. Наведено інформацію про взаємодію РЗЕ з карбоксильними і фосфатними групами бактеріальних клітин. Розглянуто принципи розділення, накопичення та області застосування РЗЕ, пов'язані з використанням наночастинок, нанокмполімерів та інших структур з розвинутою поверхнею.

ADSORPTION PROCESSES IN ACCUMULATION, SEPARATION AND USE OF RARE EARTH ELEMENTS

S.P. Turanska¹, N.V. Opanaschuk², N.M. Kusyak², V.V. Turov¹, P.P. Gorbyk¹,
D.B. Kargin³, M.Z. Kokarev³

¹Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, sturanska@ukr.net

²Ivan Franko Zhytomyr State University,
40 V. Berdychevskya Str., Zhytomyr, 10008, Ukraine

³L.N. Gumilev Eurasian National University, 2 Satpaev Str., Astana, 010008, Kazakhstan

The review of new works is presented concerning adsorption of rare earth elements (REE) onto organic and inorganic materials. The results of search in substances binding REE, the basic data on obtaining of adsorbents, their properties, structure and mechanisms of sorption processes are described. It is said about interaction of REE with carboxyl and phosphate groups of bacterial cells. The principles of separation, accumulation and fields of use of REE, connected with application of nanoparticles, nanocomposites and other structures with developed surface are considered.