

Полные статьи

УДК 544.723.54+548.537

Сорбционное и сокристаллизационное связывание ионов Zr^{IV} с гидроксиапатитом — перспективным носителем медицинского радионуклида ^{89}Zr

А. В. Северин,^{a*} М. А. Орлова,^{a,б} Е. А. Кушнир,^a А. В. Егоров^a

^aМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.

E-mail: severin@radio.chem.msu.ru

^бРоссийский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова, Российская Федерация, 117997 Москва, ул. Островитянова, 1

В работе продемонстрировано существенное различие в поведении ионов Zr^{IV} при их сокристаллизационном и сорбционном связывании с гидроксиапатитом (ГАП). При концентрации допирующих ионов свыше 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ в системе протекает не сорбция, а химическая реакция с образованием аморфного фосфата циркония и полным растворением сорбента. По данным РФА и трансмиссионной электронной микроскопии подобная реакция возможна и при меньших концентрациях ионов циркония. При сокристаллизационном введении Zr влияние допирующих ионов на морфологию и структуру ГАП существенно меньше. Кроме того, по данным трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения допирующие ионы могут равномерно распределяться по поверхности или объему носителя. Этот факт позволяет рекомендовать данный способ связывания для создания целевого комплекса ГАП- Zr .

Ключевые слова: ^{89}Zr , гидроксиапатит, сорбция, сокристаллизация, морфология, изотерма сорбции.

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является популярным и активно развивающимся методом ядерной диагностики за счет внедрения как новых радионуклидов, так и различных методов их доставки к месту функционирования. Изотоп ^{89}Zr в настоящее время представляет собой один из привлекательных диагностических радионуклидов благодаря своим ядерно-физическим характеристикам¹. В отличие от других популярных ПЭТ-радионуклидов

(^{68}Ga , ^{64}Cu , ^{86}Y), он обладает большим периодом полураспада ($T_{1/2} = 78.41$ ч), что позволяет использовать его для диагностики сравнительно медленных процессов в организме человека. Разрабатываемые радиофармпрепараты (РФП) на основе ^{89}Zr образуют «классическую» группу, в которой радионуклид хелатируется различными комплексами и связывается затем с антителами², и «альтернативную» группу, где в качестве носителей ^{89}Zr выступают различные на-

ночастицы. В качестве подобных нанотранспортеров исследуют липопротеин высокой плотности³, липосомальные наночастицы⁴, наночастицы золота⁵ и др. Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГАП) обладает рядом преимуществ за счет своей биосовместимости и биоактивности, а также способности полностью перерабатываться человеческим организмом (биорезорбируемости). Эти свойства позволяют рассматривать ГАП как перспективный носитель различных медицинских радионуклидов (^{177}Lu , ^{223}Ra , $^{69\text{m}}\text{Zn}$, ^{225}Ac и др.)^{6–9}.

В литературе большое внимание уделено получению композитов ГАП с цирконием для применения в стоматологии и при создании костных имплантатов. Их высокотемпературные синтезы позволяют повысить механическую прочность изделий¹⁰. В меньшей степени используются сорбционный и сокристаллизационный методы введения циркония в ГАП. Было показано^{11,12}, что сорбция ^{89}Zr без носителя или с носителем (в минимальной его концентрации) протекает преимущественно по ионообменному механизму (т.е. в ГАП наблюдается замена кальция на цирконий). При этом структура и морфология сорбента сохраняются.

Цель настоящей работы — сокристаллизационное и сорбционное введение в ГАП ионов циркония в широком диапазоне его концентраций для оценки возможностей ГАП в качестве носителя медицинского радионуклида ^{89}Zr . Рассмотрены кинетика процесса сорбции, а также влияние введения многозарядного катиона Zr^{IV} на особенности структуры и морфологии получаемого продукта.

Экспериментальная часть

Используемые сорбенты. Для экспериментов по сорбционному связыванию ионов Zr^{IV} использовали сорбенты на основе ГАП двух типов: ГАП в виде водной суспензии (ГАП₀), синтезированный по известной методике¹³, и твердый порошок ГАП₀, подвергнутый высокотемпературной обработке¹⁴ (ГАП_T).

Синтез ГАП₀ в виде водной суспензии описан ранее¹⁵. Содержание твердой фазы в образцах, определенное гравиметрическим методом, составляло 8.3 ± 0.8 мас.%. Оценочная величина удельной поверхности с учетом агломерации наночастиц — $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Синтез ГАП_T описан ранее^{14,16}. Порошок получали прокаливанием образца ГАП₀ в печи «МИМП» (Россия) при температуре 1100°C в течение 4 ч. Удельная поверхность, определенная методом тепловой десорбции азота^{14,16}, равна $42 \pm 2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Сокристаллизационное введение (соосаждение) ионов Zr^{IV} в формирующиеся нанокристаллы ГАП осуществляли по опубликованной методике^{15,16}. Цирконий вводили в реакционную смесь (до момента начала подачи фосфорной кислоты в реактор) в виде раствора оксохлорида циркония, который готовили заранее, растворяя точную навеску $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.») в 5 мл H_2O при перемешивании. Концентрацию соли выбирали таким образом, чтобы в молярном соотношении величина Zr/Ca составляла примерно 1/10 (11 мол.%). Ход реакции контролировали с помощью pH-метра (pH-метр «Elit 3305», Великобритания).

По окончании реакции (pH 6–7) часть суспензии ГАП–Zr отбирали с целью гравиметрического определения содержания твердой фазы и последующего морфологического анализа. Из остальной части суспензии после центрифугирования отделяли маточный раствор для определения в нем содержания циркония, кальция и фосфат-ионов. Твердую фазу высушивали при 80°C до постоянной массы, после чего часть порошка подвергали высокотемпературной обработке (см. ранее) и определяли фазовый состав всех образцов (ГАП–Zr и ГАП–Zr_T).

Химический анализ растворов на содержание в них целевых ионов (Zr^{4+} , Ca^{2+} , PO_4^{3-}) проводили методом спектрофотометрии («Shimadzu UV-1280», Япония).

Содержание ионов циркония определяли по описанному ранее методу¹⁷ с использованием реагента ксиленоловый оранжевый, с которым ионы циркония в $0.2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ дают окрашенный комплекс в молярном соотношении 1 : 1. Максимумы поглощения комплекса находятся в области $\lambda = 535\text{--}540 \text{ нм}$, при этом максимум поглощения реактива соответствует $\lambda = 440 \text{ нм}$. Предварительно строили калибровочный график (рис. 1) и определяли молярный коэффициент поглощения комплекса ($\epsilon = 0.0285 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Содержание ионов кальция определяли с помощью специального набора «Кальций-Ольвекс» (Россия) с *o*-крезол-фталейн-комплексом, с которым в щелочной среде ионы кальция образуют окрашенный комплекс. Анализ проводили на длине волны $\lambda = 570 \text{ нм}$.

Содержание фосфат-ионов находили с использованием специального набора «ФН-Ольвекс» («Ольвекс-диагностикум», Россия) на $\lambda = 340 \text{ нм}$.

Сорбция циркония на ГАП₀ и ГАП_T. Для изучения сорбции ионов циркония на ГАП₀ и ГАП_T были приготовлены растворы оксохлорида циркония с концентрациями $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $0.14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (в этом случае возможно образование монослоя на поверхности сорбента) и $0.81 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (насыщенный раствор).

В опытах с сорбентом ГАП₀ в восемь пластиковых флаконов объемом 10 мл («SARSTEDT», Германия) помещали по 1 мл суспензии ГАП₀ и 4 мл раствора оксохлорида циркония необходимой концентрации. Образцы перемешивали на ротаторе «Multi Bio RS-24» (Латвия) и через определенные промежутки времени пробы центрифугировали (5 мин при 3000 g, центрифуга «MLW T.51.1», ГДР), после чего отбирали по 1 мл маточного раствора для определения содержания ионов циркония и кальция.

При использовании в качестве сорбента порошка ГАП_T в восемь пластиковых пробирок объемом 10 мл помещали по 0.088 г ГАП_T (количество твердой фазы ГАП, содержащейся в 1 мл суспензии из первой серии экспериментов) и добавляли 4 мл раствора с выбранной концентрацией ионов циркония. В момент добавления раствора оксохло-

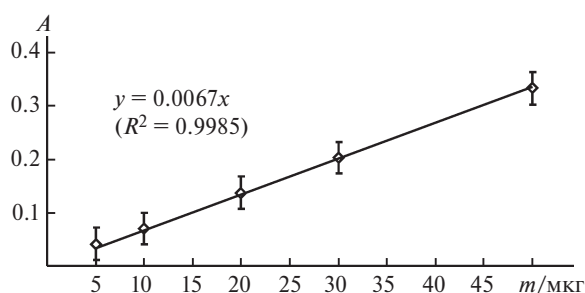


Рис. 1. Калибровочный график для определения содержания циркония в растворе, m — масса циркония в пробе, A — оптическая плотность.

Таблица 1. Схема приготовления смесей для построения изотермы сорбции ионов циркония на ГАП

$m(\text{ГАП})/\text{г}$	$C_1^a \cdot 10^3/\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Объем/мл ($C_2^b/\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$)	
		Раствор Zr^{4+}	H_2O
0.088	0.1	5.0 ($1.1 \cdot 10^{-4}$)	0
	1	1.0 ($8.1 \cdot 10^{-3}$)	7.00
	8	0.1 (0.81)	9.90
	41	0.1 (0.81)	9.50
	81	1.0 (0.81)	9.00
	810	5.0 (0.81)	0
0.089	4	0.05 (0.81)	9.95
	16	0.2 (0.81)	9.80
	162	0.1 (0.81)	8.00

^a Задаваемая концентрация раствора Zr^{4+} . ^b Концентрация раствора Zr^{4+} , используемого в указанном объеме для приготовления смеси.

рида циркония начинали отсчет времени и перемешивание. По прошествии необходимого времени суспензию центрифугировали 3 мин при 3000 g, маточный раствор отделяли от осадка и измеряли содержание ионов циркония и кальция, как описано выше. Эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 3^\circ \text{C}$).

Изотерма сорбции. Изотерму сорбции ионов циркония получали, используя в качестве сорбента образцы ГАП_T . В девять пластиковых пробирок объемом 10 мл помещали рассчитанное количество воды, точный объем раствора циркония (нужной концентрации) и точную навеску порошка ГАП_T , после чего начинали отсчет времени. Схема приготовления образцов для данного эксперимента представлена в таблице 1. Перемешивание на ротаторе проводили в течение 30 мин, затем фазы разделяли центрифугированием в течение 3 мин (3000 g), маточный раствор отделяли от осадка и измеряли концентрацию ионов циркония в маточных растворах. Эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 3^\circ \text{C}$).

Влияние концентрации и pH раствора циркония на структуру и морфологию сорбента. Для определения влияния сорбционного взаимодействия на морфологию и структуру сорбента были проведены три эксперимента. В каждом из них к 10 мл суспензии ГАП_0 добавляли соответственнократно увеличенные объемы растворов циркония трех используемых концентраций (по 40 мл). Полученные смеси (обозначены Zr_1 , Zr_2 и Zr_3 — по порядку уменьшения концентрации ионов циркония) перемешивали 1 ч с pH-метрическим контролем. По окончании перемешивания из смесей отбирали пробы для исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), а оставшуюся смесь центрифугировали (как указано выше), маточный раствор отделяли, осадок промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 70°C до постоянной массы для изучения методом РФА.

Фазовый состав образцов, полученных во всех экспериментах, определяли с помощью РФА. Рентгеновские дифрактограммы получали на автоматизированном рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3», сфокусированном по Брэггу—Бретано, с графитовым монохроматором на дифрагированном пучке, управляемом с помощью компьютерной программы EXPRESS. Измерения проводили на детекторе с Co-K α -анодом, длина волны излучения 0.179021 нм, режим пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ с шагом $0.1\text{--}0.05^\circ$. Время экспозиции на одну точку 3—5 с.

Морфологию образцов наночастиц изучали с помощью трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ-ВР) на микроскопе «Jeol JEM-2100 F» (Япония) с возможностью локального энергодисперсионного анализа. Образцы готовили путем нанесения на специальную медную сеточку с формваровой пленкой капли водной суспензии изучаемых кристаллов, которую разбавляли дистиллированной водой в соотношении 40 : 1. Далее образцы высушивали на воздухе и хранили в специальных пеналах.

Обсуждение полученных результатов

Как показали предварительные эксперименты, при сорбции ионов циркония на ГАП_0 из раствора с концентрацией $0.14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ происходит их практически мгновенное удаление из раствора при контакте с сорбентом. В то же время при использовании больших концентраций ($0.81 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) суспензия ГАП_0 почти полностью растворяется и образуется посторонняя твердая фаза. Раствор оксохлорида циркония с концентрацией $0.81 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ имеет слишком низкое значение pH, что приводит к растворению суспензии ГАП. В растворе с концентрацией $0.14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ величина pH равна 2—3, что также приводит к существенному повреждению сорбента, и только при малых концентрациях ($1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) значения pH раствора оказывались в подходящем диапазоне 3.5—6.0. Таким образом, применение ГАП_0 в виде водной суспензии при исследовании сорбции ионов циркония при относительно больших концентрациях невозможно.

Кинетика сорбции ионов циркония на ГАП_T из растворов с концентрациями 0.14 и $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ представлена на рисунке 2. Степень сорбции характеризует долю циркония, перешедшего в твердую фазу, по отношению к его введенному количеству. Как и ожидалось, переход ионов циркония в твердую фазу происходит чрезвычайно быстро, особенно при его малых концентрациях. Согласно результатам химического анализа данный процесс сопровождается интенсивным выходом ионов кальция в раствор. С формальной точки зрения кинетические кривые можно описать моделью Лагергена псевдвторого порядка¹⁸.

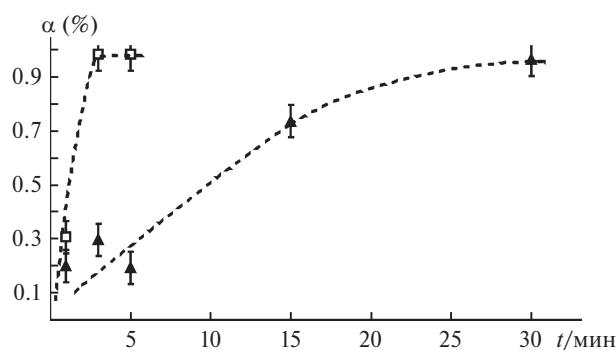


Рис. 2. Кинетика сорбции Zr^{4+} на ГАП_T при концентрации растворов циркония $1.1 \cdot 10^{-4}$ (белые квадраты) и $0.14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (черные треугольники); α — степень сорбции.

Однако более или менее достоверные данные по константам скорости получены нами только для сорбции из раствора циркония с концентрацией $0.14 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$: $k = 4.90 \text{ (г ГАП)} \cdot \text{(мг Zr}^{IV})^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\Gamma_e = 0.68 \text{ (г Zr}^{IV}) \cdot \text{(г ГАП)}^{-1}$, $R^2 = 0.98$.

Изотерма сорбции (рис. 3) не может быть описана в рамках традиционных моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Однако вид изотермы и особенности поведения Zr^{IV} напоминают сорбционное поведение ионов Bi^{3+} при его контакте с различными типами ГАП,¹⁶ при котором наблюдалась не сорбция, а химическая реакция между компонентами системы. Вероятно, ситуация в случае ионов циркония аналогична и реализуется не сорбция, а химическая реакция между оксочлоридом циркония и ГАП с растворением ГАП и образованием фосфата циркония. Данные РФА образцов Zr_{1-3} подтверждают высказанное предположение (рис. 4). При высоких концентрациях циркония

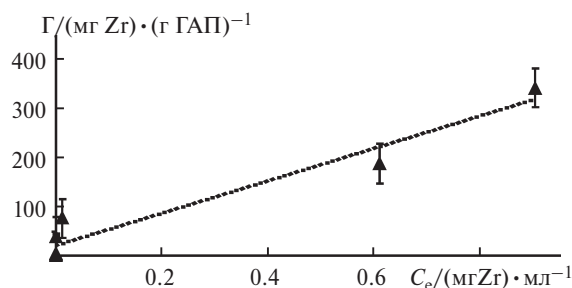


Рис. 3. «Изотерма» сорбции ионов циркония на ГАП_T, C_e — равновесная концентрация Zr.

образуется аморфная фаза, и только при наименьшей концентрации дифрактограмма образца (Zr_3) близка к дифрактограмме ГАП. Состав аморфных фаз образцов Zr_{1-2} определить с помощью дифрактограмм невозможно, однако они представляют собой, по-видимому, либо аморфный фосфат циркония, либо его гидроксоформу. Результаты исследования образцов Zr_{1-3} методом ТЭМ-ВР подтвердили это предположение. Из рисунка 5 видно, что образцы Zr_1 и Zr_2 действительно находятся в аморфной фазе. Кроме того, данные локального энергодисперсионного анализа показывают, что в образце Zr_1 нет кальция (т.е. это — аморфный фосфат циркония), в случае образца Zr_2 пики кальция присутствуют, однако фаза остается аморфной (возможно, она состоит из смеси аморфных фосфатов кальция и циркония или их смешанного фосфата). И только образец Zr_3 соответствует ГАП по морфологии и качественному составу.

При сокристаллизационном введении (метод соосаждения) циркония подобных существенных изменений ГАП не наблюдается. В результате синтеза получена суспензия препарата ГАП-Zr с содержанием твердой фазы $5.4 \pm 0.4\%$. Химический анализ маточного раствора после синтеза показал превышение содержания ионов кальция по сравнению с маточным раствором суспензии ГАП₀: ГАП-Zr, $(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ моль; ГАП₀, $(9.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль. При этом фосфат-ионы и ионы циркония практически отсутствовали. На основании этих данных и результатов гравиметрического анализа полученной твердой фазы после термической обработки ее брутто-формулу можно

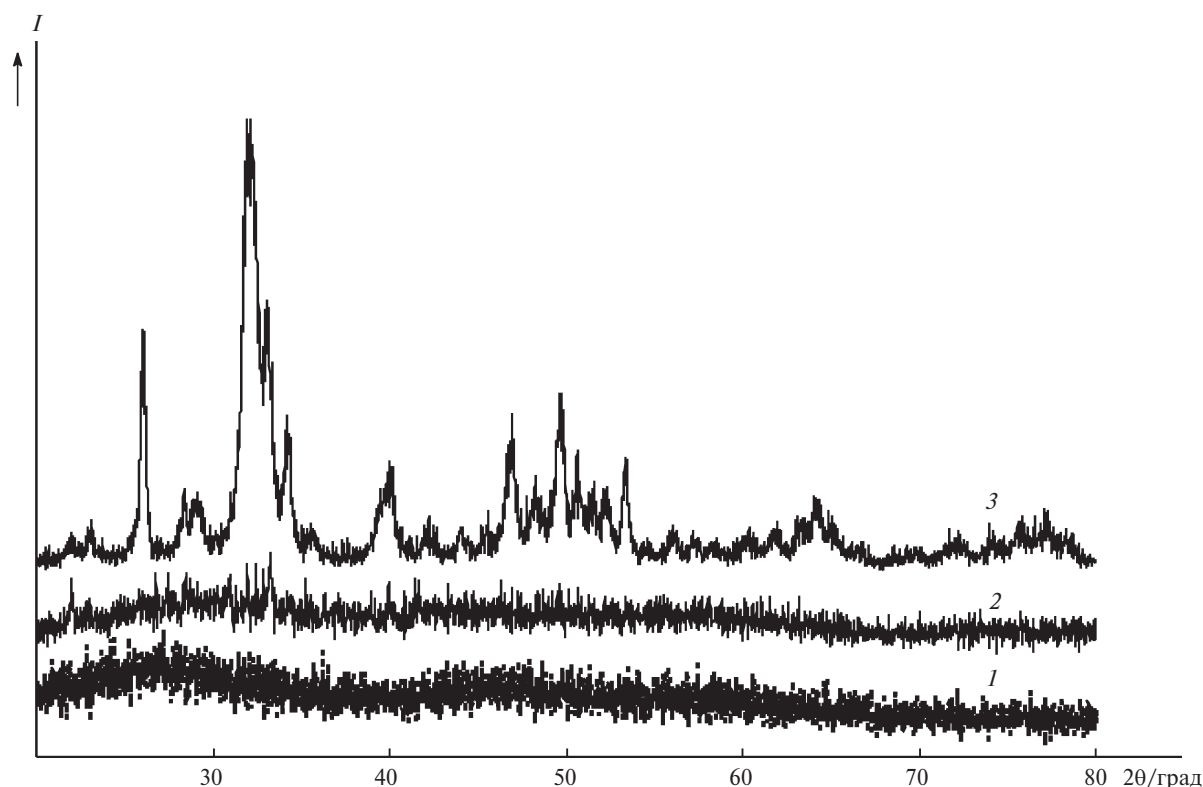


Рис. 4. Данные РФА образцов твердой фазы после контакта ГАП₀ в течение 1 ч с растворами Zr^{4+} разных концентраций: 0.81 (1), 0.14 (2) и $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ (3).

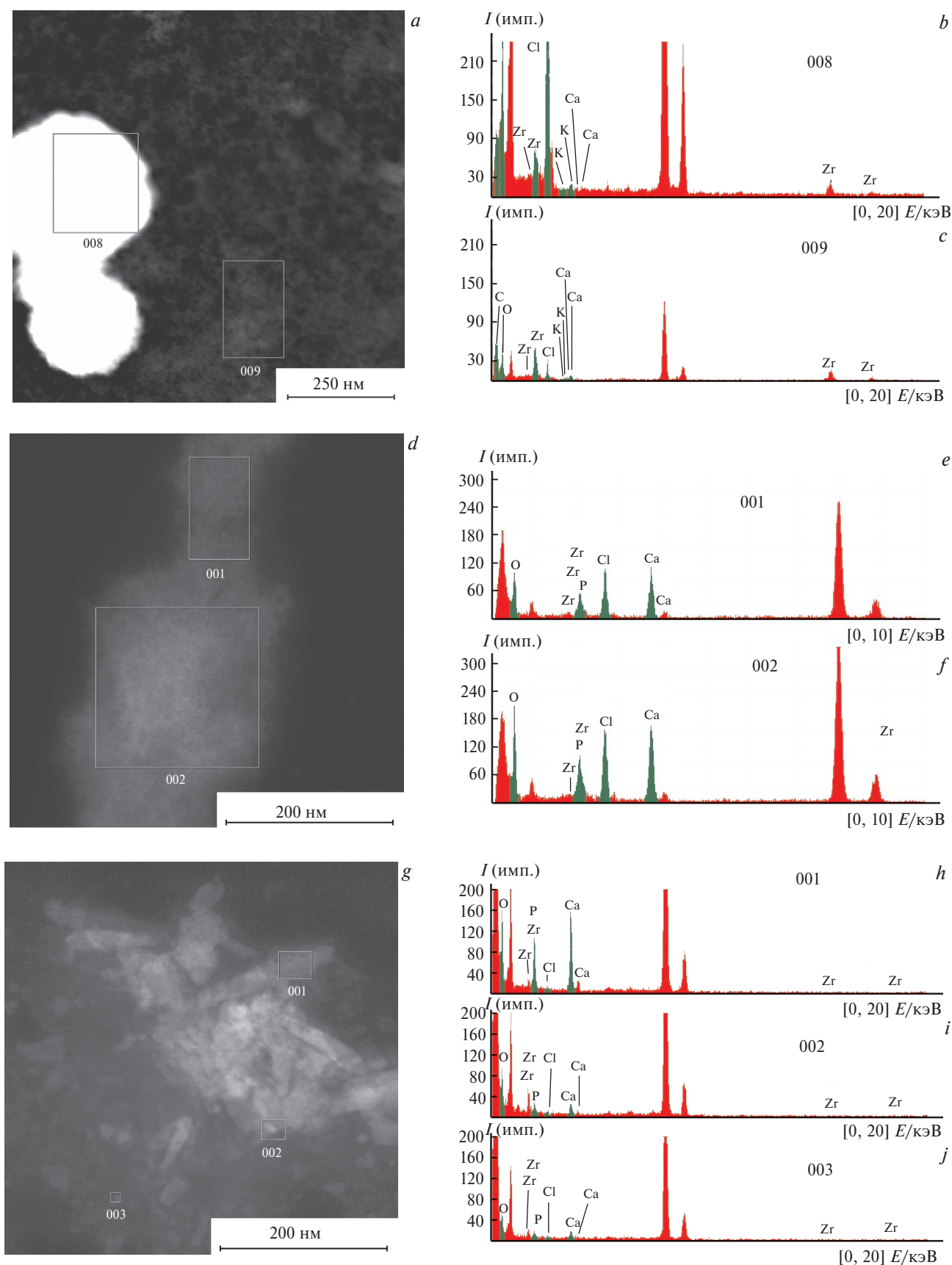


Рис. 5. Результаты исследования методом ТЭМ-ВР и содержание элементов (I) в образцах твердой фазы после контакта GAPO в течение 1 ч с растворами Zr^{4+} разных концентраций: 0.81 ($a-c$), 0.14 ($d-f$) и $1.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($g-j$) (пики без обозначения относятся к Cu).

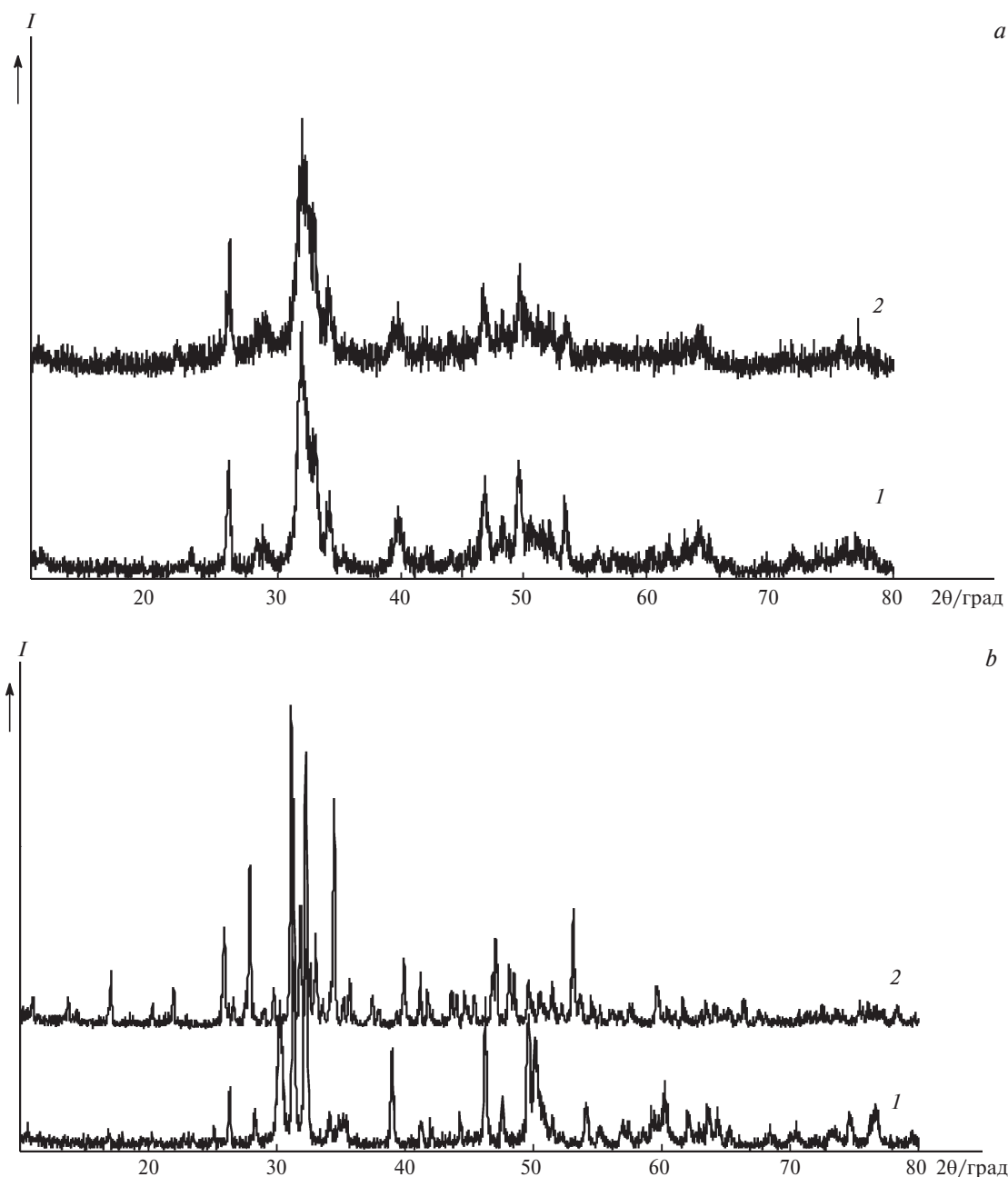


Рис. 6. Дифрактограммы образцов GdPO_4 (1) и $\text{GdPO}_4\text{-Zr}$ (2) после синтеза (а) и после высокотемпературной обработки (б).

представить следующим образом: $\text{Ca}_{9,2}\text{Zr}_{0,4}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,76 \text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot 0,7 \text{H}_2\text{O}$.

Методом РФА (рис. 6, а) на дифрактограммах зарегистрированы лишь основные линии ГАП, рефлексов посторонних фаз не выявлено. Кроме того, не заметно существенного сдвига основных линий по отношению к линиям чистого ГАП. Это указывает на то, что небольшое количество циркония, замещающего, скорее всего, кальций в структуре ГАП, слабо влияет на структуру и морфологию образца. Дифрактограммы также не показали образования гидроксида циркония. Следовательно, либо этой фазы очень мало, из-за чего ее рефлексы маскируются рефлексами от ГАП, либо фаза распределена равномерно в виде нанокластеров по поверхности частиц ГАП. Последнее подтверждается данными ТЕМ-ВР в вари-

анте картирования поверхности образца по элементам (рис. 7). После термической обработки линии, которые соответствуют фазе ZrO_2 , образующейся при разложении гидроксида циркония, проявляются более отчетливо, как указывалось ранее^{19,20} (рис. 6, б).

Таким образом, при концентрациях ионов циркония в растворе выше 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$ их сорбция не обнаружена из-за протекания химической реакции с растворением ГАП и образованием фазы аморфного фосфата циркония. Но и при концентрации 10^{-4} моль $\cdot$ л $^{-1}$, несмотря на сорбцию циркония, химическая реакция не может быть исключена и необходимо рассмотреть необратимую хемосорбцию. Вопрос о том, как реализуется эта реакция — в жидкой фазе через растворение сорбента или непосредственно на его поверхности (топохимическая реакция) —

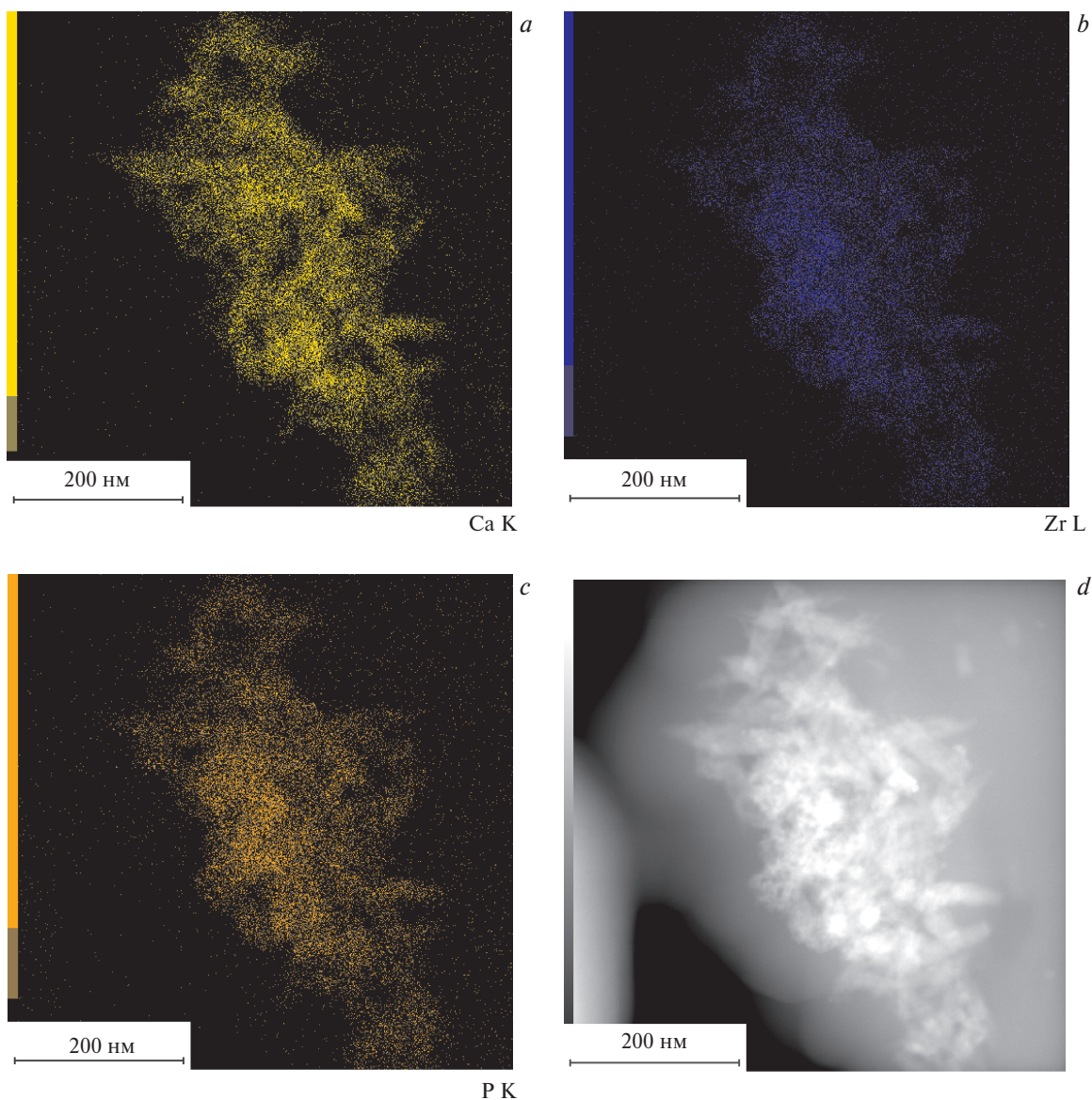


Рис. 7. Результаты исследования методом ТЭМ-ВР образца ГАП-Zr: картирование участка поверхности образца по различным элементам — кальцию (a), цирконию (b) и фосфору (c), а также исходное обрабатываемое изображение образца (d), образец получен методом соосаждения; K и L — линии характеристического рентгеновского излучения элементов.

остается открытым. Однако следует отметить, что отделенный от твердой фазы прозрачный маточный раствор (после сорбции на ГАП₇) при хранении в течение 1–2 суток превращался в непрозрачный гель. Его исследование методами РФА и ТЭМ-ВР показало, что данное вещество аналогично по своим свойствам образцу Zr₂, т.е. является смесью аморфных фосфатов кальция и циркония. Этот факт свидетельствует в пользу варианта протекания реакции через растворение.

Следовательно, для применения ГАП в качестве носителя медицинского радионуклида циркония (⁸⁹Zr) желательно при сорбционном способе введения использовать радионуклид без «радиохимического носителя» (раствора того же соединения, но со стабильным изотопом). При необходимости введения радионуклида с носителем в значительной концентрации можно применять сокристаллизационный метод связывания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00055) с использованием оборудования научно-исследовательского и образовательного центра коллективного пользования «Нанохимия и наноматериалы».

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. M. Brandt, J. Cardinale, M. L. Aulsebrook, *J. Nucl. Med.*, 2018, **59**, 1500; DOI: 10.2967/jnumed.117.190801.
2. D. N. Pandya, S. Pailloux, D. Tatum, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2301; DOI: 10.1039/C4CC09256B.
3. C. Perez-Medina, J. Tang, D. Abdel-Atti, *J. Nucl. Med.*, 2015, **56**, 1272; DOI: 10.2967/jnumed.115.158956.

4. N. Li, Z. Yu, T. Pham, *Int. J. Nanomedicine*, 2017, **12**, 3281; DOI: 10.2147/IJN.S134379.
5. L. Karmani, D. Labar, V. Valembois, *Contrast Media Mol. Imaging*, 2013, **8**, 402; DOI: 10.1002/cmmi.1539.
6. S. Chakraborty, T. Das, H. D. Sarma, M. Venkatesh, S. Banerjee, *Nucl. Med. Biol.*, 2008, **35**, 589.
7. A. N. Vasiliev, A. V. Severin, E. Lapshina, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2017, **311**, 1503; DOI: 10.1007/s10967-016-5007-y.
8. А. В. Северин, А. Н. Васильев, А. В. Гопин, К. И. Еникеев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 2286 [A. V. Severin, A. N. Vasiliev, A. V. Gopin, K. I. Enikeev, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 2286; DOI: 10.1007/s11172-020-3041-y].
9. А. В. Северин, М. А. Орлова, Е. С. Шаламова, Т. П. Трофимова, И. А. Иванов, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2017, 9 [A. V. Severin, M. A. Orlova, E. C. Shalamova, T. P. Trofimova, I. A. Ivanov, *Russ. Chem. Bull.*, 2017, **66**, 9; DOI: 10.1007/s11172-017-1692-0].
10. Z. Evis, C. Ergun, R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, 2007, **40**, P. 1127.
11. Y. A. Teterin, A. G. Kazakov, A. Y. Teterin, A. V. Severin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2019, **321**, 341.
12. A. G. Kazakov, A. V. Severin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2020, **325**, 199; DOI: 10.1007/s10967-020-07192-8.
13. И. В. Мелихов, В. Ф. Комаров, А. В. Северин, В. Е. Божевольнов, В. Н. Рудин, *Докл. АН*, 2000, **373**, 355 [*Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2000, **373**, No. 13, 125].
14. E. I. Suvorova, V. V. Klechkovskaya, V. F. Komarov, A. V. Severin, V. N. Rudin, *Crystallogr. Rep.*, 2006, **51**, 881.
15. А. В. Северин, Д. А. Панкратов, *Журн. неорганической химии*, 2016, **61**, 279 [*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 2016, **61**, 265].
16. А. В. Северин, Я. А. Березин, М. А. Орлова, Т. П. Трофимова, А. Ю. Лупатов, А. Ю. Егоров, И. М. Плешаков, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2020, 665 [A. V. Severin, Ya. A. Berezin, M. A. Orlova, T. P. Trofimova, A. Yu. Lupatov, A. Yu. Egorov, I. M. Pleshakov, *Russ. Chem. Bull.*, 2020, **69**, 665; DOI: 10.1007/s11172-020-2815-6].
17. K. Cheng, *Talanta*, 1959, **3**, 84.
18. T. Kaludjerovic-Radoicic, S. Raicevic, *Chem. Eng. J.*, 2010, **160**, 503.
19. Ж. А. Ежова, В. П. Орловский, Е. М. Коваль, Э. Б. Коженкова, *Журн. неорганической химии*, 1996, **44**, 1779 [*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 1996, **44**, No. 11].
20. Г. В. Родичева, Ж. А. Ежова, В. П. Орловский, Н. М. Романова, *Журн. неорганической химии*, 1998, **43**, 914 [*Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, 1998, **43**, No. 6].

Поступила в редакцию 1 сентября 2021;
после доработки — 27 декабря 2021;
принята к публикации 11 января 2021