

По настоящей заявке испрашивается приоритет в соответствии с USSN 60/396989, поданной 24 мая 2002, USSN 60/403868, поданной 14 августа 2002, USSN 60/430284, поданной 2 декабря 2002, USSN 60/461175, поданной 8 апреля 2003, и USSN 10/444774, поданной 23 мая 2003, содержание каждой из них включено здесь в виде ссылки в полном объеме.

Настоящее изобретение относится к соединениям редкоземельных металлов, в частности к соединениям редкоземельных металлов, имеющих пористую структуру, которые могут использоваться для связывания или абсорбции металлов в фильтрах для воды или других устройствах или способах для удаления металлов и ионов металла из жидкостей, особенно из воды.

Соответственно, в одном из аспектов настоящего изобретения способ снижения содержания металла в жидкости, например в воде, включает в себя прохождение жидкости через фильтр, которой содержит одно или несколько соединений по настоящему изобретению, для снижения количества металла, находящегося в воде.

### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, оксихлорида лантана, полученного в соответствии со способом по настоящему изобретению;

на фиг. 2 представлена картина дифракции рентгеновских лучей оксихлорида лантана, LaOCl, полученного в соответствии с настоящим изобретением и в сравнении со стандартными данными оксихлорида лантана библиотеки;

на фиг. 3 графически показан процент удаленного из раствора фосфата в зависимости от времени с помощью LaOCl, полученного в соответствии со способом по настоящему изобретению, по сравнению с количеством фосфата, удаленного с помощью коммерческого карбоната La,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в тех же условиях;

на фиг. 4 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, соединения, характеризующегося дифракцией рентгеновских лучей, представленных на фиг. 5;

на фиг. 5 показана картина дифракции рентгеновских лучей соединения, полученного в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 6 графически показана скорость удаления фосфора из раствора с помощью соединения, характеризующегося дифракцией рентгеновских лучей, представленных на фиг. 5, в сравнении со скоростью, полученной с коммерчески доступным  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в тех же условиях;

на фиг. 7 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, безводного оксикарбоната лантана,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ;

на фиг. 8 показана картина дифракции рентгеновских лучей безводного  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , полученного в соответствии с настоящим изобретением, в сравнении с «библиотечным стандартом»  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ;

на фиг. 9 графически показана скорость удаления фосфора с помощью  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , полученного в соответствии со способом по настоящему изобретению, в сравнении со скоростью, полученной с помощью коммерческого  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;

на фиг. 10 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе,  $\text{La}_2\text{CO}_5$ , полученного в соответствии со способом по настоящему изобретению;

на фиг. 11 показана картина дифракции рентгеновских лучей безводного  $\text{La}_2\text{CO}_5$ , полученного в соответствии с настоящим изобретением, и в сравнении с «библиотечным стандартом»  $\text{La}_2\text{CO}_5$ ;

на фиг. 12 графически показана скорость удаления фосфора с помощью  $\text{La}_2\text{CO}_5$ , полученного в соответствии со способом по настоящему изобретению, и в сравнении со скоростью, полученной с помощью коммерческого  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;

на фиг. 13 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, подложки  $\text{TiO}_2$ , полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению;

на фиг. 14 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, структуры  $\text{TiO}_2$ , покрытой LaOCl, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению, прокаленной при 800°C;

на фиг. 15 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, структуры  $\text{TiO}_2$ , покрытой LaOCl, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению, прокаленной при 600°C;

на фиг. 16 представлена микрофотография, полученная на сканирующем электронном микроскопе, структуры  $\text{TiO}_2$ , покрытой LaOCl, полученной в соответствии со способом по настоящему изобретению, прокаленной при 900°C;

на фиг. 17 показана картина дифракции рентгеновских лучей для  $\text{TiO}_2$ , покрытого LaOCl и прокаленного при различных температурах в соответствии со способом по настоящему изобретению, и в сравнении с дифракцией рентгеновских лучей для чистого LaOCl;

на фиг. 18 показана концентрация лантана в плазме крови в зависимости от времени у собак, которым вводили оксикарбонаты лантана, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению;

на фиг. 19 показана концентрация лантана в моче в зависимости от времени у крыс, которым вво-

дили оксикарбонаты лантана, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению и в сравнении с концентрацией фосфора, измеренной у необработанных крыс.

#### Подробное описание изобретения

Далее описан способ по настоящему изобретению со ссылкой на чертежи. Несмотря на то, что описание, как правило, будет относиться к соединениям лантана, применение лантана дано лишь для простоты описания и не предназначено для ограничения данного изобретения и формулы изобретения только соединениями лантана. Фактически предполагается, что способ и соединения, описанные в настоящем описании, одинаково приемлемы для редкоземельных металлов иных, чем лантан, таких как Се и Y.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение относится к способу снижения содержания металла в жидкости, включающему контактирование жидкости с эффективным количеством соединения редкоземельного металла, где соединение редкоземельного металла имеет абсорбционную способность, по меньшей мере 45 мг фосфата на грамм соединения, при этом способ включает:

а) получение раствора редкоземельного металла, выбранного из группы, включающей хлорид редкоземельного металла или ацетат редкоземельного металла;

б) смешивание раствора карбоната натрия с раствором редкоземельного металла с получением осадка, фильтрование и высушивание осадка с получением соединения, представляющего собой безводный оксикарбонат редкоземельного металла, гидратированный оксикарбонат редкоземельного металла или соединение редкоземельного металла, охарактеризованного дифракционной рефрактограммой, представленной на фиг. 5, или их смеси.

Согласно еще одному аспекту настоящее изобретение относится к способу, дополнительно включающему прокаливанию высушенного осадка при температуре от около 500 до около 600°C в течение приблизительно 3-7 ч, где редкоземельный металл выбран из группы, включающей лантан, церий и иттрий.

В соответствии с настоящим изобретением полученное соединение редкоземельного металла выбрано из группы, включающей оксихлорид лантана, безводный оксикарбонат лантана, гидратированный оксикарбонат лантана и их смеси.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения соединение редкоземельного металла представляет собой частицу с пористой структурой.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения пористую структуру получают путем полного упаривания раствора соли редкоземельного металла с последующим прокаливанием, причем упаривание проводят в распылительной сушилке, при этом температура упаривания находится между около 120 и 500°C, а температура прокаливании находится между около 400 и около 1200°C.

В предпочтительном варианте размер соединения редкоземельного металла составляет от около 1 до около 1000 мкм.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения продукт упаривания состоит из сфер или частей сфер.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения смешивание происходит при температуре около 80°C, а высушивание происходит при температуре около 105°C в течение около 2 ч.

Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения металл выбран из группы, включающей сурьму, мышьяк, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, железо, свинец, магний, молибден, никель, селен, титан, ванадий, цинк, алюминий, барий, серебро и фосфор.

Следующие далее примеры предназначены для иллюстрации, а не для ограничения настоящего изобретения.

Пример 1. Водный раствор, содержащий 100 г/л La в виде хлорида лантана, впрыскивали в распылительную сушилку с температурой выхода 250°C. Промежуточный продукт, соответствующий стадии распылительной сушилки, восстанавливали в мешотчатом фильтре. Этот промежуточный продукт прокаливали при 900°C в течение 4 ч. На фиг. 1 показана картина продукта, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, увеличенная в 25000 раз. На микрофотографии видна пористая структура, образуемая игольчатыми частицами. Дифракционная рентгенограмма продукта (фиг. 2) показывает, что он состоит из оксихлорида лантана, LaOCl.

Для определения реакционной способности соединения лантана в отношении фосфата проводили следующий эксперимент. Готовили основной раствор, содержащий 13,75 г/л безводного Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 8,5 г/л HCl. Значение pH основного раствора устанавливали равным 3, добавляя концентрированную HCl. В химический стакан с мешалкой помещали 100 мл основного раствора. К раствору в форме суспензии добавляли вышеуказанный оксихлорид лантана. Количество оксихлорида лантана было такое, что количество La в суспензии было в 3 раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного взаимодействия с фосфатом. Образцы суспензии отбирали с интервалами посредством фильтра, который отделял все твердые вещества из жидкости. Жидкий образец анализировали на содержание фосфора. На фиг. 3 показана скорость удаления фосфата из раствора.

Пример 2 (сравнительный пример). Для определения реакционной способности коммерчески доступного лантана в отношении фосфата соответствующую часть примера 1 повторяли в тех же условиях, за исключением того, что вместо оксихлорида лантана по настоящему изобретению использовали ком-

мерчески доступный карбонат лантана,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Дополнительные кривые на фиг. 3 показывают скорость удаления фосфата в случае коммерчески доступного карбоната лантана,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 3 показано, что скорость удаления фосфата с помощью коммерчески доступного карбоната лантана выше в начале, но становится ниже приблизительно через 3 мин.

Пример 3. Водный раствор  $\text{HCl}$  объемом 334,75 мл, содержащий  $\text{LaCl}_3$  (хлорид лантана) в концентрации 29,2 мас.% в виде  $\text{La}_2\text{O}_3$ , добавляли в четырехлитровый химический стакан и нагревали до  $80^\circ\text{C}$  при перемешивании. Начальное значение pH раствора  $\text{LaCl}_3$  составляло 2,2. 265 мл водного раствора, содержащего 63,59 г карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) отмеряли в нагреваемый химический стакан, используя небольшой насос, при постоянной скорости потока в течение 2 ч. Используя фильтровальную воронку Бюхнера, снабженную фильтровальной бумагой, отделяли фильтрат от белого порошка продукта. Осадок на фильтре смешивали четыре раза с 2 л дистиллированной воды и фильтровали для промывки от  $\text{NaCl}$ , образующегося в процессе реакции. Промытый осадок на фильтре помещали на 2 ч в конвекционную печь с температурой, установленной на  $105^\circ\text{C}$ , или до тех пор, пока не отмечали стабильную массу. На фиг. 4 показана картина, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа продукта, увеличенная в 120000 раз. На микрофотографии видна пористая структура, образованная игольчатыми частицами. Дифракционная рентгенограмма продукта представлена на фиг. 5.

Для определения реакционной способности соединения лантана в отношении фосфата проводили следующий эксперимент. Готовили основной раствор, содержащий 13,75 г/л безводного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 8,5 г/л  $\text{HCl}$ . Значение pH основного раствора устанавливали равным 3, добавляя концентрированную  $\text{HCl}$ . В химический стакан с мешалкой помещали 100 мл основного раствора. К раствору добавляли порошок соединения, характеризующегося дифракцией рентгеновских лучей, представленных на фиг. 5. Количество указанного соединения было таким, чтобы количество  $\text{La}$  в суспензии было в 3 раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного взаимодействия с фосфатом. Образцы суспензии отбирали с интервалами, пропускали через фильтр, который отделял все твердые вещества из жидкости. Жидкий образец анализировали на содержание фосфора. На фиг. 6 показана скорость удаления фосфата из раствора.

Пример 4 (сравнительный пример). Для определения реакционной способности коммерчески доступного лантана в отношении фосфата вторую часть примера 3 повторяли в тех же условиях, за исключением того, что вместо оксихлорида лантана по настоящему изобретению использовали коммерчески доступный карбонат лантана,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 6 показана скорость удаления фосфата с помощью коммерчески доступного карбоната лантана,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 6 показано, что скорость удаления фосфата с помощью соединения, характеризующегося дифракцией рентгеновских лучей, представленных на фиг. 5, выше, чем для коммерчески доступного гидрата карбоната лантана, ( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Пример 5. Водный раствор  $\text{HCl}$  объемом 334,75 мл, содержащий  $\text{LaCl}_3$  (хлорид лантана) в концентрации 29,2 мас.% в виде  $\text{La}_2\text{O}_3$ , добавляли в четырехлитровый химический стакан и нагревали до  $80^\circ\text{C}$  при перемешивании. Начальное значение pH раствора  $\text{LaCl}_3$  составляло 2,2. 265 мл водного раствора, содержащего 63,59 г карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), отмеряли в нагреваемый химический стакан, используя небольшой насос, при постоянной скорости потока в течение 2 ч. Используя фильтровальную воронку Бюхнера, снабженную фильтровальной бумагой, отделяли фильтрат от белого порошка продукта. Осадок на фильтре смешивали четыре раза с 2 л дистиллированной воды и фильтровали для промывки от  $\text{NaCl}$ , образующегося в процессе реакции. Промытый осадок на фильтре помещали в конвекционную печь с температурой, установленной на  $105^\circ\text{C}$ , на 2 ч или до тех пор, пока не отмечали стабильную массу. Наконец, оксикарбонат лантана помещали на алюминиевый лоток в муфельной печи. Температуру печи повышали до  $500^\circ\text{C}$  и поддерживали ее в течение 3 ч. Полученный продукт был определен как безводный оксикарбонат лантана  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Процесс повторяли три раза. На фиг. 7 показано изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, увеличенное в 60000 раз. На микрофотографии видно, что структура этого соединения состоит из изометрических или практически круглых частиц размером около 100 нм. На фиг. 8 представлена дифракционная рентгенограмма, показывающая, что продукт в данном случае представляет собой безводный оксикарбонат лантана, записываемый как  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ .

Для определения реакционной способности соединения лантана в отношении фосфата проводили следующий эксперимент. Готовили основной раствор, содержащий 13,75 г/л безводного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 8,5 г/л  $\text{HCl}$ . Значение pH основного раствора устанавливали равным 3, добавляя концентрированную  $\text{HCl}$ . В химический стакан с мешалкой помещали 100 мл основного раствора. К раствору добавляли безводный оксикарбонат лантана, полученный, как описано выше. Количество безводного оксикарбоната лантана было таким, чтобы количество  $\text{La}$  в суспензии было в 3 раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного взаимодействия с фосфатом. Образцы суспензии отбирали с интервалами, пропускали через фильтр, который отделял все твердые вещества из жидкости. Жидкий образец анализировали на содержание фосфора. На фиг. 9 показана скорость удаления фосфата из раствора.

Пример 6 (сравнительный пример). Для определения реакционной способности коммерчески дос-

тупного лантана в отношении фосфата вторую часть примера 5 повторяли в тех же условиях, за исключением того, что вместо  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  по настоящему изобретению использовали коммерчески доступный карбонат лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 9 показана скорость удаления фосфата с помощью коммерчески доступного карбоната лантана,  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 9 показано, что скорость удаления фосфата с помощью безводного оксикарбоната лантана, полученного в соответствии с настоящим изобретением, выше, чем скорость, наблюдаемая у коммерчески доступного гидрата карбоната лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Пример 7. Раствор, содержащий 100 г/л La в виде ацетата лантана, впрыскивали в распылительную сушилку с температурой выхода  $250^\circ\text{C}$ . Промежуточный продукт, соответствующий стадии распылительной сушилки, восстанавливали в мешотчатом фильтре. Этот промежуточный продукт прокачивали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. На фиг. 10 показана картина, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, продукта, увеличенного в 80000 раз. На фиг. 11 представлена дифракционная рентгенограмма продукта, и она показывает, что он состоит из безводного оксикарбоната лантана. Дифракционная рентгенограмма отличается от рентгенограммы примера 5, даже если одинаков химический состав соединения. Формула этого соединения записывается как  $(\text{La}_2\text{CO}_5)$ . Сравнение фиг. 10 и 7 показало, что соединение этого примера имеет пластинчатую или игольчатую структуру в противоположность круглым частицам, полученным в примере 5. Частицы могут использоваться в устройстве для непосредственного удаления фосфата из водной или безводной среды, например из желудочного тракта или кровотока.

Для определения реакционной способности соединения лантана в отношении фосфата проводили следующий эксперимент. Готовили основной раствор, содержащий 13,75 г/л безводного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 8,5 г/л HCl. Значение pH основного раствора устанавливали равным 3, добавляя концентрированную HCl. В химический стакан с мешалкой помещали 100 мл основного раствора. К раствору добавляли порошок  $\text{La}_2\text{CO}_5$ , полученный, как описано выше. Количество оксикарбоната лантана было таким, чтобы количество La в суспензии было в 3 раза больше стехиометрического количества, необходимого для полного взаимодействия с фосфатом. Образцы суспензии отбирали с интервалами, пропускали через фильтр, который отделял все твердые вещества из жидкости. Жидкий образец анализировали на содержание фосфора. На фиг. 12 показана скорость удаления фосфата из раствора.

Пример 8 (сравнительный пример). Для определения реакционной способности коммерчески доступного лантана в отношении фосфата оксикарбоната лантана, полученного в соответствии с настоящим изобретением, как описано выше, использовали коммерчески доступный карбонат лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 12 показана скорость удаления фосфата с помощью коммерчески доступного карбоната лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На фиг. 12 также показано, что скорость удаления фосфата с помощью оксикарбоната лантана выше, чем скорость удаления фосфата с помощью коммерчески доступного гидрата карбоната лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Пример 9. К раствору хлорида или оксихлорида титана, содержащего 120 г/л Ti и 450 г/л Cl, добавляли эквивалент 2,2 г/л фосфата натрия,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Раствор впрыскивали в распылительную сушилку с температурой выхода  $250^\circ\text{C}$ . Высушенный распылением продукт прокачивали при  $1050^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Продукт подвергали двум стадиям промывки в 2-молярном HCl и двум стадиям промывки водой. На фиг. 13 показана картина, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, полученного вещества  $\text{TiO}_2$ . На нем видна пористая структура с отдельными частицами размером около 250 нм, связанными в структуру. Эта структура обладает высокой механической прочностью. Это вещество может использоваться в качестве инертного фильтровального материала в потоке жидкости, такой как кровоток.

Пример 10. Продукт примера 9 повторно суспендировали в растворе хлорида лантана, содержащего 100 г/л La. Взвесь содержала приблизительно 30%  $\text{TiO}_2$  по массе. Взвесь сушили распылением в распылительной сушилке при температуре на выходе, равной  $250^\circ\text{C}$ . Продукт, полученный после сушки распылением, затем прокачивали при  $800^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Он состоит из пористой структуры  $\text{TiO}_2$ , покрытой оксихлоридом лантана с наноразмером. На фиг. 14 представлено изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, этого продукта с покрытием. На электронной микрофотографии показано, что размер частиц  $\text{TiO}_2$  равен нескольким микронам.  $\text{LaOCl}$  представлен в виде кристаллического налета с вытянутыми кристаллами, обычно около 1 мкм в длину и 0,1 мкм в ширину, крепко присоединенными к несущей поверхности катализатора  $\text{TiO}_2$  в виде пленки с нанотолщиной. Рост  $\text{LaOCl}$  контролируется несущей поверхностью катализатора  $\text{TiO}_2$ . Ориентация кристаллов рутила служит образцом для роста кристаллов  $\text{LaOCl}$ . Размер частиц налета может изменяться от нанометрового до микронного диапазона при изменении температуры второй стадии прокачивания.

На фиг. 15 показана картина, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, соответствующая прокачиванию при  $600^\circ\text{C}$  вместо  $800^\circ\text{C}$ . На ней видны частицы  $\text{LaOCl}$ , которые меньше и хуже присоединены к субстрату  $\text{TiO}_2$ . На фиг. 16 показана картина, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, соответствующая прокачиванию при  $900^\circ\text{C}$  вместо  $800^\circ\text{C}$ . Продукт сходен с продуктом, полученным при  $800^\circ\text{C}$ , но налет  $\text{LaOCl}$  присутствует в виде довольно крупных кристаллов и более плотного слоя, покрывающего кристаллы подложки  $\text{TiO}_2$ . На фиг. 17 показаны дифракционные

рентгенограммы, соответствующие прокаливанию при 600, 800 и 900°C. На фиг 17 также показана рентгенограмма, соответствующая чистому LaOCl. Пики, которые отсутствуют на рентгенограмме чистого LaOCl, соответствуют рутилу TiO<sub>2</sub>. При повышении температуры пики становятся выше и уже, указывая на то, что размер кристалла LaOCl, а также TiO<sub>2</sub> увеличивается с увеличением температуры.

Пример 11. Водный раствор HCl объемом 334,75 мл и содержащий LaCl<sub>3</sub> (хлорид лантана) с концентрацией 29,2 мас.% в виде La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавляли в 4-литровый химический стакан и нагревали до 80°C при перемешивании. Начальное значение pH раствора LaCl<sub>3</sub> составляло 2,2. 265 мл водного раствора, содержащего 63,59 г карбоната натрия (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), отмеряли в нагреваемый химический стакан, используя небольшой насос, при постоянной скорости потока в течение 2 ч. Используя фильтровальную воронку Бюхнера, снабженную фильтровальной бумагой, отделяли фильтрат от белого порошка продукта. Осадок на фильтре смешивали четыре раза с 2 л дистиллированной воды и фильтровали для смыва NaCl, образовавшегося в течение реакции. Промытый осадок на фильтре помещали в конвекционную печь с температурой, установленной на 105°C, в течение 2 ч, или до тех пор, пока не отмечали стабильную массу. Дифракционная рентгенограмма продукта показывает, что он состоит из гидратированного оксикарбоната лантана La<sub>2</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, где 2 ≤ x ≤ 4. Площадь поверхности продукта определяли способом BET.

Пример 12. В перекрестном исследовании шести взрослых собакам породы бигль вводили перорально в капсулах оксикарбонат лантана La<sub>2</sub>O (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (соединение А) или La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (соединение В), используя элементарный лантан с дозой 2250 мг дважды в день (с перерывом в 6 ч). Дозы вводили через 30 мин после кормления животных. Между стадиями смены соединений оставляли по крайней мере 14 дней для вымывания. Плазму получали перед введением дозы и через 1,5; 3; 6; 7,5; 9; 12; 24; 36; 48; 60 и 72 ч после введения дозы и анализировали лантан, используя ICP-MS. Мочу собирали путем катетеризации до и приблизительно через 24 ч после введения дозы и измеряли концентрацию креатинина и фосфора.

Эксперименты привели к снижению экскреции фосфата мочой, что является маркером связывания фосфора. Величины экскреции фосфата в моче показаны в табл. 1 ниже.

Таблица 1

Соединение оксикарбоната La	Среднее отношение фосфор/креатинин (% снижения по сравнению со значением до введения дозы)	10 и 90 перцентили
А	48,4%	22,6-84,4%
В	37,0%	-4,1-63,1%

Содержание лантана в плазме: суммарное содержание лантана в плазме у собак показано в табл. 2 ниже. Кривые концентрации плазмы показаны на фиг. 18.

Таблица 2

Исследуемое соединение оксикарбоната La	Средняя (sd) площадь под кривой <sub>0-72ч</sub> (нг·ч/мл); (стандартное отклонение)	Максимальная концентрация (нг/мл); (стандартное отклонение)	C <sub>макс</sub>
А	54,6 (28,0)	2,77 (2,1)	
В	42,7 (34,8)	2,45 (2,2)	

Пример 13. Первый эксперимент in vivo на крысах.

Группе из шести взрослых крыс Sprague-Dawley проводили 5/6 нефрэктомии в две стадии в течение 2 недель и затем оставляли восстанавливаться в течение еще двух недель до случайного отбора для обработки. Группы получали носитель (0,5% мас./об. карбоксиметилцеллюлозы) или оксикарбонат лантана А или В, суспендированный в носителе, один раз в день в течение 14 дней пероральным лаважем (10 мл/кг/день). С дозой доставлялось 314 мг элементарного лантана/кг/день. Введение проводили сразу после ночного (цикл кормления) цикла каждый день. Образцы мочи (24 ч) собирали до хирургического вмешательства, перед началом обработки и дважды в неделю в период обработки. Измеряли объем и концентрацию фосфора.

Кормление: в период акклиматизации и хирургического вмешательства животным по желанию давали насыщенную фосфатом диету Teklad (0,5% Са, 0,3% Р; Teklad № TD85343). В начале периода обработки животные получали одинаковое количество корма, на основании средней величины потребления пищи животными, которым вводили носитель, за неделю перед этим.

5/6 Нефрэктомия: после недельной акклиматизации всех животных подвергали хирургической 5/6 нефрэктомии. Хирургическую операцию проводили в две стадии. Сначала лигировали две нижние ветви

левой почечной артерии. Через неделю осуществляли удаление правой почки. Перед каждой хирургической операцией животных анестезировали внутривенной инъекцией смеси кетамина/ксилазина (Ketajest 100 мг/мл и Xylajest 20 мг/мл), которые вводили в количестве 10 мл/кг. После каждого хирургического вмешательства вводили 0,25 мг/кг бупренорфина для облегчения постхирургической боли. После операции животных оставляли восстанавливаться в течение 2 недель до начала обработки.

Результаты, демонстрирующие экскрецию фосфора мочой, приведены на фиг. 19. Результаты показывают снижение экскреции фосфора, что является маркером связывания фосфора, поступающего с пищей, после введения оксикарбоната лантана (время >0), по сравнению с необработанными крысами.

Пример 14. Второе исследование *in vivo* у крыс. Шесть молодых половозрелых самцов крыс Sprague-Dawley случайным образом отбирали в каждую группу. Исследуемыми соединениями были оксикарбонаты лантана  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  и  $\text{La}_2\text{CO}_5$  (соединение В и соединение С), каждый исследовали при 0,3 и 0,6% питания. Дополнительная группа с отрицательным контролем вместо исследуемого соединения получала целлюлозу Sigmacell.

Исследуемые соединения тщательно смешивали с питанием Teklad 7012СМ. Все группы получали одинаковое количество питательных веществ.

В табл. 3 показан режим питания каждой группы.

Таблица 3

№ группы	Обработка	Исследуемое соединение	Целлюлоза Sigmacell	Питание Teklad
I	Отрицательный контроль	0,0%	1,2%	98,8%
II	Соединение В средний уровень	0,3%	0,9%	98,8%
III	Соединение В высокий уровень	0,6%	0,6%	98,8%
IV	Соединение С средний уровень	0,3%	0,9%	98,8%
V	Соединение С высокий уровень	0,6%	0,6%	98,8%

Крысы находились по крайней мере за пять дней до начала эксперимента в приспособлении для содержания животных с индивидуальным размещением в висячих клетках из нержавеющей стали. В первый день эксперимента их индивидуально размещали в метаболические клетки и обеспечивали экспериментальным питанием. Каждые 24 ч собирали и измеряли продукцию мочи и фекалий и визуально оценивали их общее состояние. Исследование продолжали в течение 4 дней. Записывали ежедневное потребление пищи во время эксперимента. Записывали начальную и конечную массу животного.

Образцы плазмы собирали с помощью позадиглазничного (*retro-orbital*) выделения из контрольной группы (I) и группы с высокими дозами оксикарбоната, III и V. Крыс затем подвергали эвтаназии с помощью  $\text{CO}_2$  в соответствии с протоколом исследования IACUC.

В образцах мочи определяли концентрацию фосфора, кальция и креатинина в анализаторе Hitachi 912, используя реагенты Roche. Экскрецию фосфора в моче за день рассчитывали для каждой крысы на основании объема мочи и концентрации фосфора. Между группами не было отмечено значительных изменений в массе животного, объеме мочи или концентрации креатинина. Потребление пищи было удовлетворительно для всех групп.

Даже если доза лантана была относительно низкой по сравнению с количеством фосфата в пище, экскреция фосфата снижается при добавлении в пищу 0,3 или 0,6% La, как показано в табл. 4 ниже. В табл. 4 показаны средние уровни фосфата в моче в течение 2, 3 и 4 дней эксперимента. Экскреция фосфата мочевиной является маркером связывания фосфата, поступающего с пищей.

Таблица 4

	Экскреция фосфата мочой (мг/день)
Контроль	4,3
Соединение В= $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	2,3
Соединение С= $\text{La}_2\text{CO}_5$	1,9

Пример 15. Эксперименты проводили для определения эффективности связывания восьми различных соединений для двадцати четырех различных элементов. Исследованные соединения даны в табл. 5.

Таблица 5

№ теста	Соединение	Метод получения
1	$\text{La}_2\text{O}_3$	Прокаленный коммерчески доступный (Prochem) $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $850^\circ\text{C}$ в течение 16 часов
2	$\text{La}_2\text{CO}_5$	Полученный путем распылительной сушки раствора ацетата лантана и прокаливанием при $600^\circ\text{C}$ в течение 7 часов (способ, соответствующий фиг.3)
3	$\text{LaOCl}$	Полученный путем распылительной сушки раствора хлорида лантана и прокаливанием при $700^\circ\text{C}$ в течение 10 часов (способ, соответствующий фиг.1)
4	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Приобретен у Prochem (сравнительный пример)
5	Карбонат Ti	Получен по способу, показанному на фиг.11, где раствор $\text{LaCl}_3$ заменяли на раствор $\text{TiOCl}_2$
6	$\text{TiO}_2$	Получен по способу, соответствующему фиг.2, с добавлением хлорида натрия
7	$\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$	Выпавший в осадок при добавлении раствора карбоната натрия к раствору хлорида лантана при $80^\circ\text{C}$ (способ, соответствующий фиг.10)
8	$\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	Выпавший в осадок при добавлении раствора карбоната натрия к раствору хлорида лантана при $80^\circ\text{C}$ , а затем прокаленный при $500^\circ\text{C}$ в течение 3 часов (способ фиг.11)

Главной целью экспериментов было исследовать эффективность, при которой соединения связывают мышьяк и селен, учитывая их применение для удаления этих элементов из питьевой воды. Также рассматривались двадцать один различный анион для изучения дополнительных возможностей.

Эксперименты осуществляли следующим образом.

Соединения, приведенные в табл. 5, добавляли в воду и в матричный раствор и энергично встряхивали при комнатной температуре в течение 18 ч. Образцы фильтровали и фильтрат анализировали на группу элементов, включающую Sb, As, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Tl, Ti, V, Zn, Al, Ba, B, Ag и P.

Матричный раствор получали как указано ниже.

1. В 500 мл-ый мерный цилиндр добавляли 400 мл деионизированной воды.
2. Добавляли стандартные растворы элементов, приведенных выше, с получением растворов, содержащих приблизительно 1 мг/л каждого элемента.
3. Разбавляли до 500 мл деионизированной водой.

Эксперименты проводили как указано ниже:

1. Взвешивали 0,50 г каждого соединения в его собственной 50 мл центрифужной пробирке.
2. В каждую пробирку добавляли 30,0 мл маточного раствора.
3. Плотнo закрывали крышкой и энергично встряхивали в течение 18 ч.
4. Фильтровали раствор каждой центрифужной пробирки через 0,2 мкм фильтр со шприцем. Получали ~6 мл фильтрата.
5. Фильтрат разбавляли 2%  $\text{HNO}_3$ , 5:10. Конечным раствором является 1%  $\text{HNO}_3$ .
6. Анализировали.

Результаты экспериментов приведены в табл. 6.

Таблица 6

% удаленного вещества, определяемого при анализе																								
	Sb	As	Be	Cd	Ca	Cr	Co	Cu	Fe	Pb	Mg	Mn	Mo	Ni	Se	Tl	Ti	V	Zn	Al	Ba	B	Ag	P
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89	85	97	95	21	100	69	89	92	92	0	94	89	28	72	8	90	95	95	85	23	0	47	96
La <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	96	93	100	83	0	100	52	97	100	99	0	99	98	17	79	8	100	99	100	93	0	0	73	99
LaOCl	86	76	89	46	0	100	28	88	100	99	0	28	94	0	71	13	100	99	24	92	7	0	96	96
La <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	84	25	41	37	28	94	20	0	56	90	0	20	98	1	78	5	100	99	16	11	23	0	48	71
Ti(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	96	93	100	100	99	99	99	98	100	98	79	100	91	98	97	96	24	100	100	92	100	0	99	98
TiO <sub>2</sub>	96	93	8	4	0	6	0	11	49	97	0	1	97	0	97	62	0	86	0	0	0	30	99	66
La <sub>2</sub> O(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O	87	29	53	37	28	100	20	10	58	98	0	25	99	0	79	8	100	99	16	60	26	0	44	74
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	97	92	100	85	21	100	59	98	100	99	0	99	99	34	81	12	100	99	100	92	23	0	87	99

Наиболее эффективными соединениями в отношении удаления мышьяка и селена оказались соединения на основе титана, 5 и 6. Оксикарбонаты лантана, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению, удаляли по меньшей мере 90% мышьяка. Их эффективность по удалению Se находится в диапазоне от 70 до 80%. Коммерчески доступный карбонат лантана (4 в табл. 5) является менее эффективным.

Исследования показали, что соединения лантана и титана, полученные в соответствии со способом по настоящему изобретению, также эффективно удаляют Sb, Cr, Pb, Mo из раствора. Они также подтверждают эффективность удаления фосфора, описанного в предыдущих примерах.

Несмотря на то, что изобретение было описано в сочетании с конкретными вариантами осуществления, специалисту в данной области будет очевидно, что в свете вышеприведенного описания может существовать много вариантов, модификаций и альтернатив. Следовательно, это изобретение включает в себя все эти альтернативы, модификации и варианты, которые входят в объем и не нарушают сущность прилагаемой формулы изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ снижения содержания металла в жидкости, включающий контактирование жидкости с эффективным количеством соединения редкоземельного металла, где соединение редкоземельного металла имеет абсорбционную способность по меньшей мере 45 мг фосфата на 1 г соединения.

2. Способ по п.1, где соединение редкоземельного металла получено по способу, который включает:

a) получение раствора редкоземельного металла, выбранного из группы, включающей хлорид редкоземельного металла или ацетат редкоземельного металла;

b) смешивание раствора карбоната натрия с раствором редкоземельного металла с получением осадка, фильтрование и высушивание осадка с получением соединения, представляющего собой безводный оксикарбонат редкоземельного металла, гидратированный оксикарбонат редкоземельного металла или соединение редкоземельного металла, охарактеризованное дифракционной рефрактограммой, представленной на фиг. 5, или их смеси.

3. Способ по п.2, дополнительно включающий прокалывание высушенного осадка при температуре от около 500 до около 600°C в течение приблизительно 3-7 ч.

4. Способ по п.2, где редкоземельный металл выбран из группы, включающей лантан, церий и иттрий.

5. Способ по п.2, где редкоземельным металлом является лантан.

6. Способ по п.5, где полученное соединение редкоземельного металла выбрано из группы, включающей оксихлорид лантана, безводный оксикарбонат лантана, гидратированный оксикарбонат лантана и их смеси.

7. Способ по п.2, где соединение редкоземельного металла представляет собой частицу с пористой структурой.

8. Способ по п.7, где пористую структуру получают путем полного упаривания раствора соли редкоземельного металла с последующим прокалыванием.

9. Способ по п.8, где упаривание проводят в распылительной сушилке.

10. Способ по п.9, где температура упаривания находится между около 120 и 500°C.

11. Способ по п.8, где температура прокалывания находится между около 400 и около 1200°C.

12. Способ по п.7, где размер соединения редкоземельного металла составляет от около 1 до около 1000 мкм.

13. Способ по п.12, где размер соединения редкоземельного металла, полученного из отдельных кристаллов, составляет от около 20 нм до около 10 мкм.

14. Способ по любому из пп.8, 9 или 10, где продукт упаривания состоит из сфер или частей сфер.

15. Способ по п.2, где смешивание происходит при температуре около 80°C.

16. Способ по п.2, где высушивание происходит при температуре около 105°C.

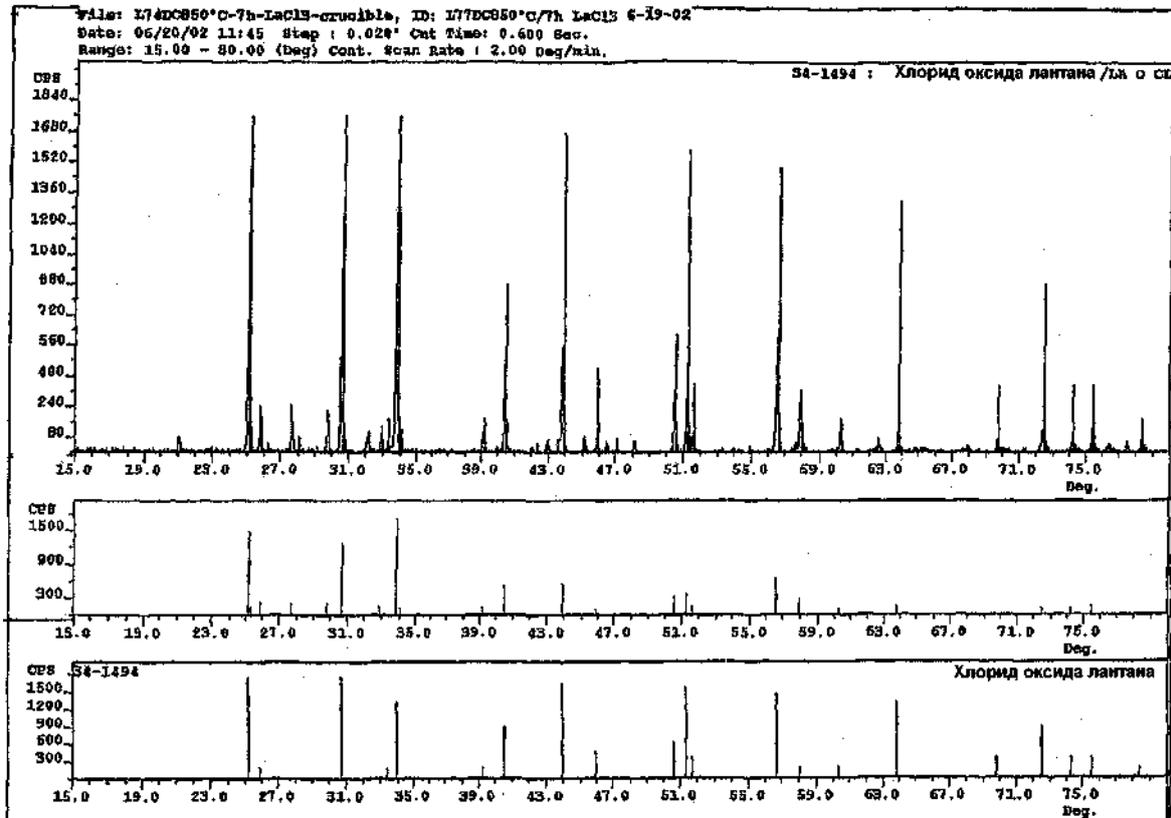
17. Способ по п.16, где высушивание происходит в течение около 2 ч.

18. Способ по п.1, где металл выбран из группы, включающей сурьму, мышьяк, бериллий, кадмий, хром, кобальт, медь, железо, свинец, магний, молибден, никель, селен, титан, ванадий, цинк, алюминий, барий, серебро и фосфор.

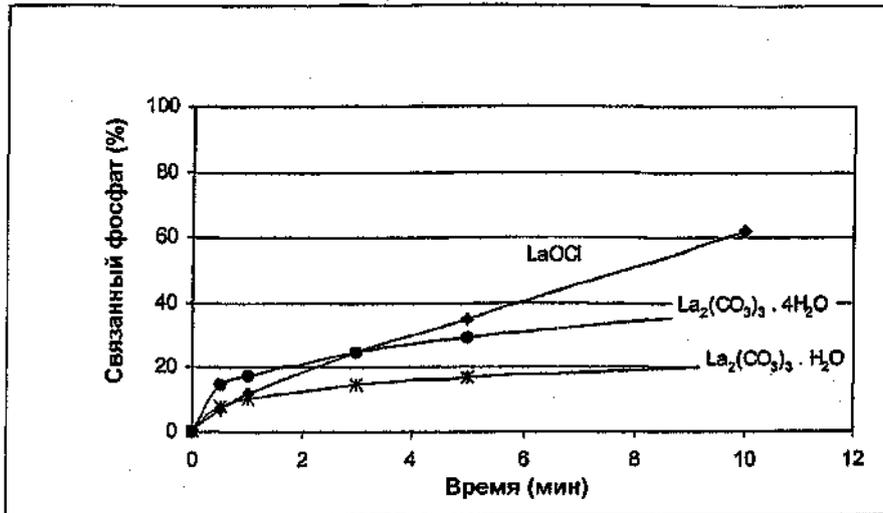
19. Способ по п.1, где металл выбран из мышьяка, селена, сурьмы, хрома и свинца.



Фиг. 1



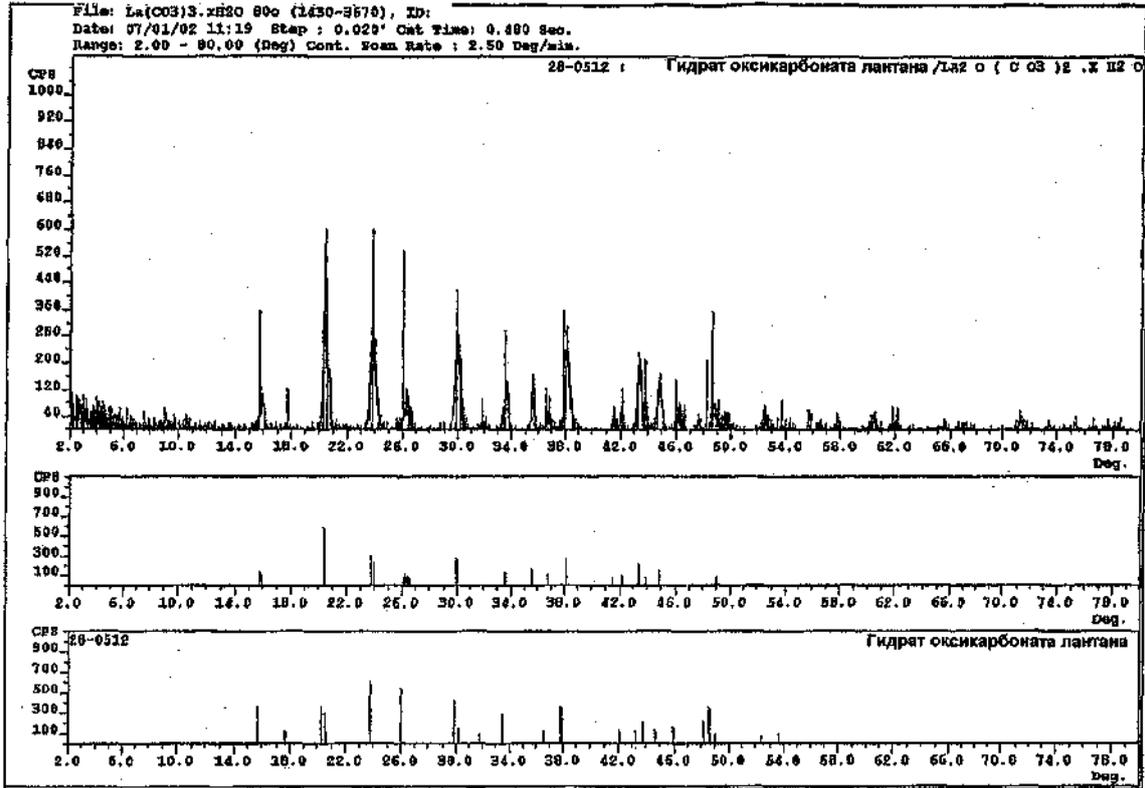
Фиг. 2



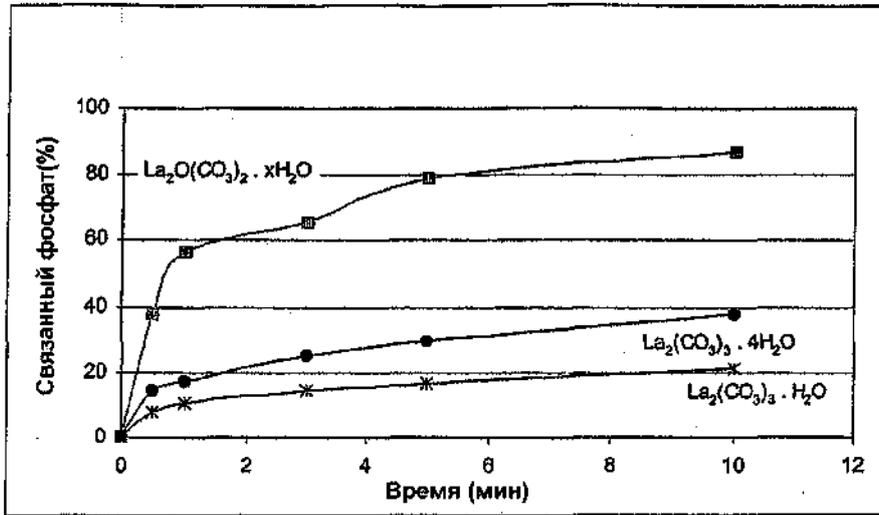
Фиг. 3



Фиг. 4



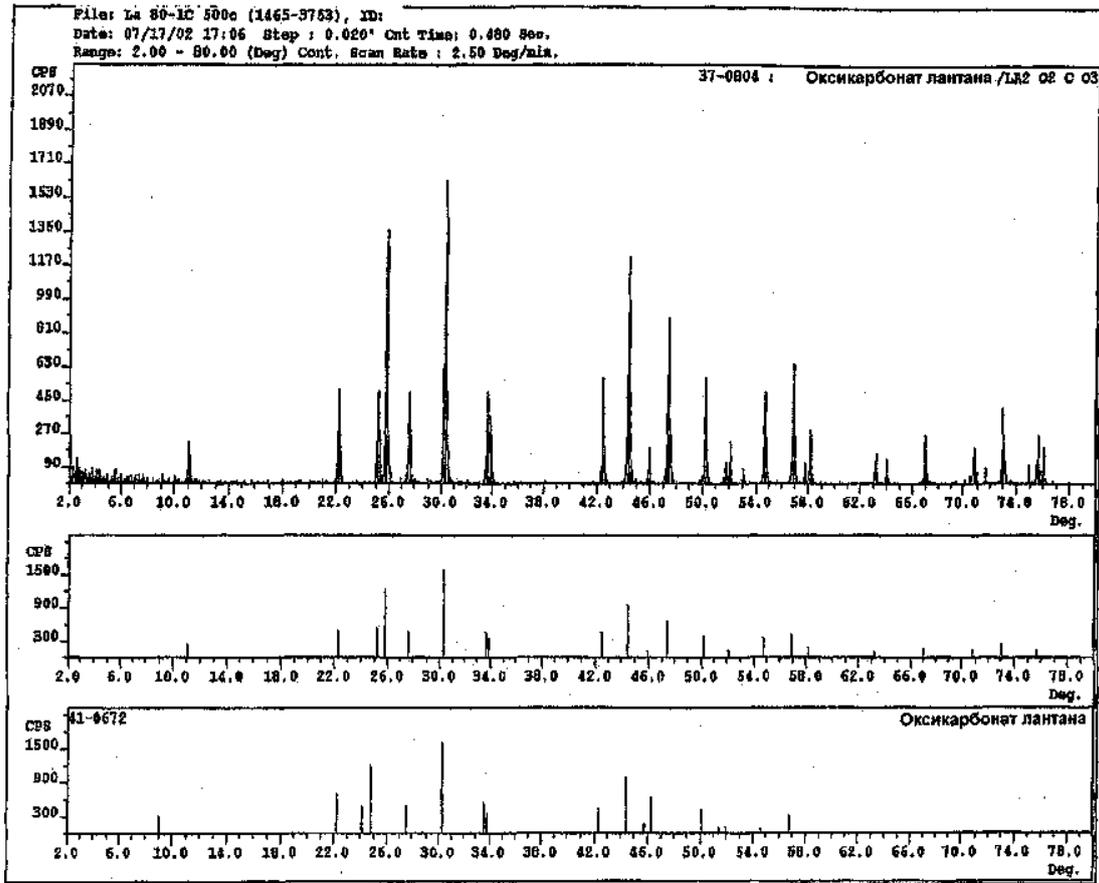
Фиг. 5



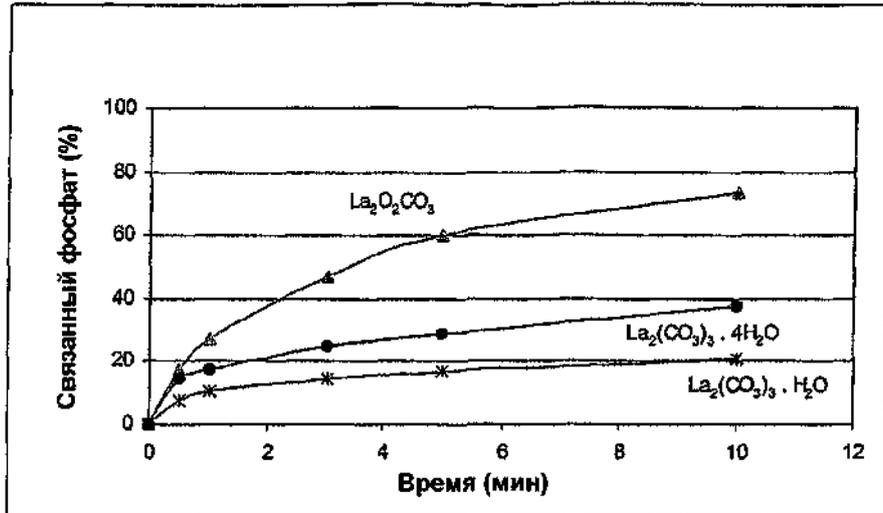
Фиг. 6



Фиг. 7



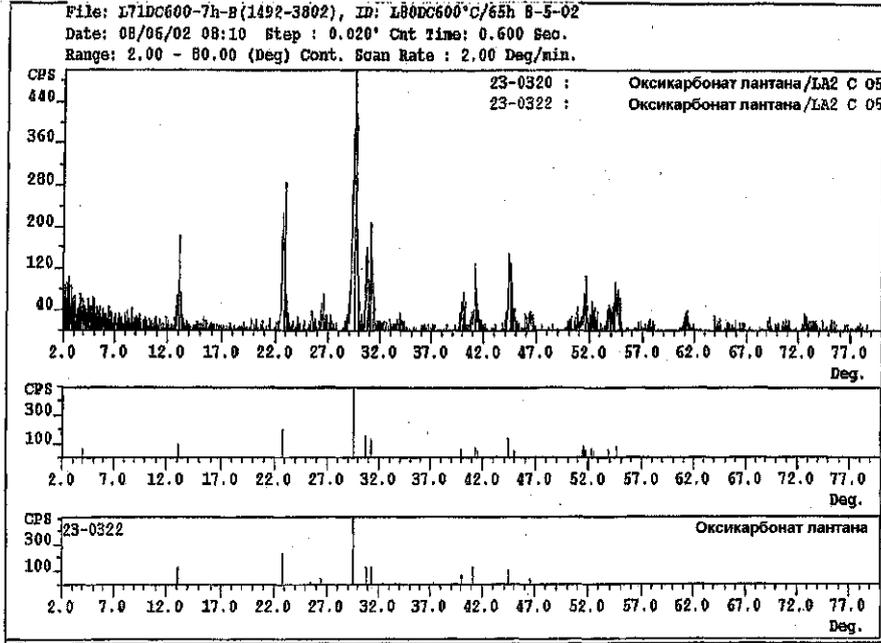
Фиг. 8



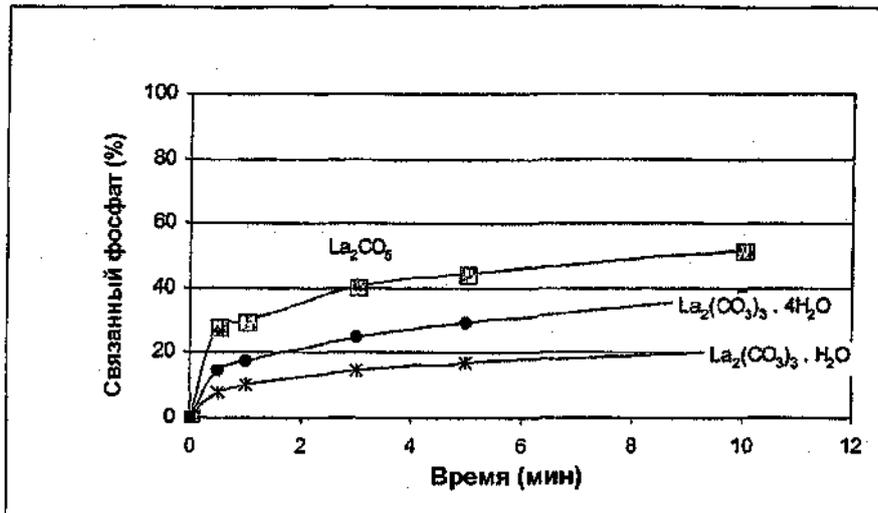
Фиг. 9



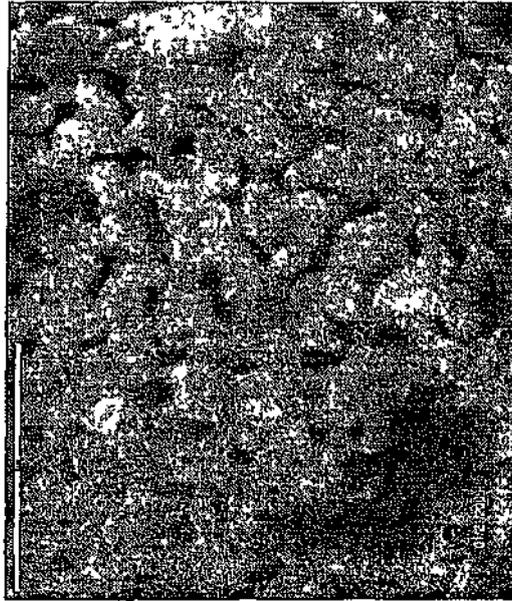
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12

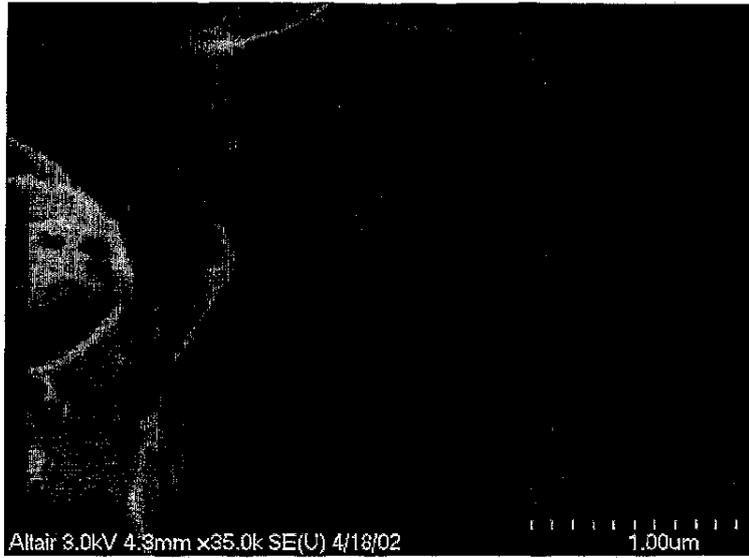


Длина полосы шкалы = 2 микрона

Фиг. 13



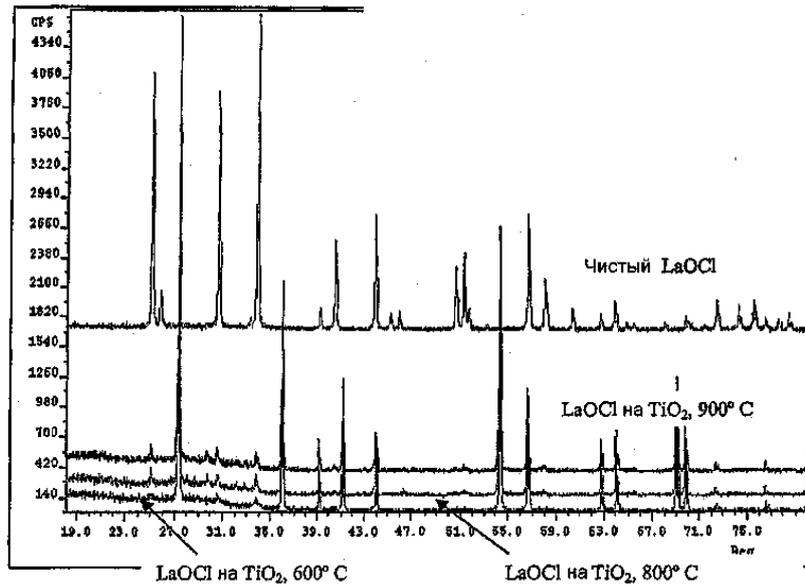
Фиг. 14



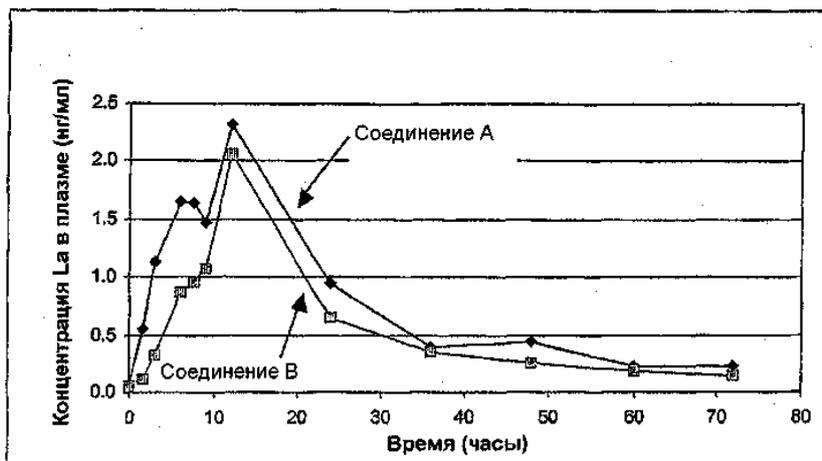
Фиг. 15



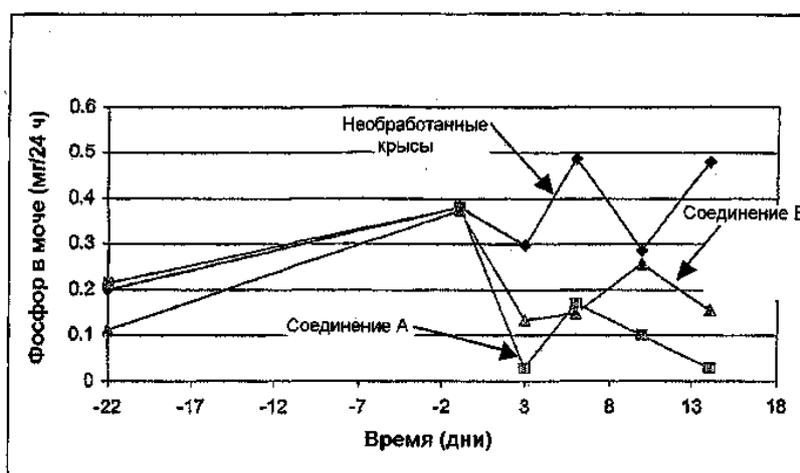
Фиг. 16



Фиг. 17



Фиг. 18



Фиг. 19

