Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия. Том 7 (73). 2021. № 2. С. 198–209.

УДК 541.183+544.135

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Довгий И. И. 1, Бежин Н. А. 2, Янковская В. С. 3

Получена серия сорбентов импрегнированного типа на основе различных краун-эфиров и разбавителей для селективного извлечения металлов (стронция, свинца, кобальта, цезия).

Изучена сорбция катионов металлов в динамических условиях, а именно стронция и свинца сорбентами на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 и спирта-теломера n3 из азотнокислых и солянокислых растворов, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 и ионной жидкости из нейтральных и слабокислых растворов, кобальта сорбентами на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 и октанола-1 из тиоцианатных растворов, цезия сорбентами на основе дибензо-24-краун-8 из пикратных водно-спиртовых растворов.

Получены выходные кривые сорбции, рассчитаны значения динамической обменной емкости и полной динамической обменной емкости полученных сорбентов.

Ключевые слова: сорбция в динамических условиях, ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6, дибензо-24-краун-8, стронций, свинец, кобальт, цезий.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на предпринимаемые усилия по локализации радиоактивных веществ радионуклиды поступают в окружающую среду существенно изменяя естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений [1]. В связи с этим актуальной является задача разработки новых методов селективного извлечения радионуклидов с целью радиоаналитического мониторинга объектов окружающей среды. Природные воды значительно отличаются по своему составу – значению рН, микро-И макрокомпонентов. Проблемы содержанию выделения концентрирования радионуклидов из природных вод можно решить использованием процесса сорбции [2-12].

Полиэфирные макроциклы обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам радионуклидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для их эффективного извлечения давно предлагается использовать сорбенты на основе краун-эфиров, которые являются селективными к определенным металлам [13, 14]. Их использование существенно упрощается схему анализа и позволяет выделить катион металла из растворов сложного состава [15–20].

Ранее нами получена и исследована серия сорбентов импрегнированного типа на основе различных носителей (LPS-500, гидрофобизированный силикагель,

¹Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, Россия

²Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

²ЦГиЭ в Республике Крым и городе федерального значения Севастополе, Севастополь, Россия E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Поролас Т), краун-эфиров (ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6, рис. 1a), ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6, рис. 1b), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8, рис. 1b) и разбавителей (октанол-1, нитробензол, спирт-теломер 1a (1,1,7-тригидрододекафторгептанол 1a (С1a-С1a-С1a-С1a-ОН), ионная жидкость бис (трифторметилсульфонил) имид 1a-бутил-1a-Метилимидазолия 1a-С1a-Метилимидазолия 1a-С1a-ОН), для селективного извлечения:

- стронция из азотнокислых [21] и нейтральных растворов [22];
- свинца из азотнокислых и солянокислых [23], нейтральных и слабокислых растворов [22];
 - кобальта из тиоцианатных растворов [24];
 - цезия из пикратных водно-спиртовых растворов [25].

Рис. 1. Структуры: ДТБДБ18К6 (*a*), ДТБДЦГ18К6 (*б*), ДБ24К8 (*в*), ионной жидкости бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия $C_4 \text{mim}^+ \text{T} f_2 \text{N}^-$ (*г*)

В настоящей работе приводятся результаты исследования сорбции катионов стронция, свинца, цезия и кобальта в динамических условиях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Использовались ДТБДБ18К6, ДТБДЦГ18К6, ДБ24К8 и ионная жидкость бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия C_4 mim⁺T f_2 N[−] (более 98 % чистоты) производства ООО «Сорбент-Технологии» (г. Москва, Россия), ООО НПП «Поликом» (г. Москва, Россия); стиролдивинилбензольный носитель LPS-500 (размер частиц 150–250 мкм) производства ООО «Техносорбент» (г. Москва, Россия).

Азотная кислота, соляная кислота, пикриновая кислота (HPic), тиоцианат аммония, метанол, этанол, ацетон, октанол-1, нитробензол, хлороформ (РеаХим, Россия) и спирт-теломер n3 («ГалоПолимер», Россия) имели квалификацию «чда» (чистый для анализа).

Для приготовления исследуемых и градуировочных растворов использовали концентрированную азотную кислоту, соляную кислоту, тиоцианат аммония или пикриновую кислоту и стандартные образцы растворов солей металлов (ООО «Ормет», г. Екатеринбург): Cs – MCO 0160:2004, Sr – MCO 0148:2000, Pb – MCO 0302:2002, Co – MCO 0305:2002.

Методики подготовки носителя и получения сорбентов. Методики подготовки носителя и получения сорбентов подробно описаны в статьях [21, 24].

Характеристики полученных образцов сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1 Характеристики полученных образцов сорбентов

| | Извлек аемый ион | Краун-эфир | Разбавитель | Найдено | Вычислено | |) |
|---------------------|------------------------|------------|----------------------|--|-----------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Образец сорбента | | | | <i>C</i> _{КЭ} в сорбенте, % масс. | | $C_{\text{KЭ}}$ в разбавит еле, М | Γ_{meop} , мг/г Ме |
| I.1 | Sr ²⁺ | ДТБДЦГ18К6 | спирт- теломер n3 | 11,7 | 11,4 | 1 | 20,7 |
| I.2 | | ДТБДЦГ18К6 | ионная жидкость | 12,3 | 12,2 | 1 | 22,1 |
| II.1 | Pb ²⁺ | ДТБДЦГ18К6 | спирт- теломер n3 | 8,92 | 8,83 | 0,75 | 37,8 |
| II.2 | | ДТБДЦГ18К6 | ионная жидкость | 12,3 | 12,2 | 1 | 52,2 |
| III | Co ²⁺ | ДТБДБ18К6 | октанол-1 | 14,2 | 14,6 | 1 | 18,2 |
| IV | Cs ⁺ | ДБ24К8 | _ | 8,37 | 9,09 | _ | 27,0 |

Изучение сорбционного извлечения металлов в динамических условиях

Для изучения сорбции металлов в динамических условиях использовали стеклянные колонки диаметром 0.7-1 см, заполненные сорбентами для сорбции определенного металла. Для этого один конец колонки плотно закрывали небольшим тампоном из ваты. После этого через свободный конец заполняли колонку сорбентом, прибавляя его небольшими порциями и уплотняя постукиванием по колонке палочкой с резиновым наконечником. Следили за тем, чтобы сорбент ложился равномерно, без пустот, с одинаковой плотностью. После заполнения колонки сорбент промывали водой до прекращения усадки слоя. Заполненную до высоты $3 \cdot d$ см сорбентом колонку закрывали тампоном из ваты.

Далее сорбент I.1 для стронция кондиционировали перед сорбцией пропусканием со скоростью 1 мл/мин 50 мл 3 моль/л раствора азотной кислоты, сорбент I.2 для стронция – 50 мл дистиллированной воды; сорбент II.1 для свинца –

50 мл 3 моль/л раствора азотной кислоты или 50 мл 2 моль/л раствора соляной кислоты; сорбент ІІ.2 для свинца - 50 мл дистиллированной воды или 50 мл 0,1 моль/л раствора азотной кислоты; сорбент ІІІ для кобальта – 50 мл 1 моль/л раствора тиоцианата аммония, сорбент IV для цезия – 50 мл 0,01 моль/л раствора пикриновой кислоты с объемной долей этилового спирта 20 % об.

Через подготовленную колонку со скоростью 1 мл/мин пропускали исследуемый раствор. Собирали фракции фильтрата, равные 25 мл, из которых отбирали пробы для анализа проскочивших ионов металла.

Через сорбент І.1 пропускали исследуемый раствор стронция с концентрацией 30 мг/л и концентрацией азотной кислоты 3 моль/л; сорбент І.2 – исследуемый раствор стронция с концентрацией 30 мг/л и pH=7; сорбент II.1 – исследуемый раствор свинца с концентрацией 30 мг/л и концентрацией азотной кислоты 3 моль/л или соляной кислоты 2 моль/л; сорбент П.2 – исследуемый раствор свинца с концентрацией 30 мг/л и рН=7 или концентрацией азотной кислоты 0,1 моль/л; сорбент III – исследуемый раствор кобальта с концентрацией 20 мг/л и концентрацией тиоцианата аммония 1 моль/л; сорбент IV – исследуемый раствор цезия с концентрацией 20 мг/л, концентрацией пикриновой кислоты 0,01 моль/л и объемной долей этилового спирта 20 % об.

Точные значения концентраций металлов в растворах определяли на атомноабсорбционном спектрофотометре Квант-2А в пламени «ацетилен-воздух». Относительная погрешность определения концентраций металлов составляет 5-10 %.

Динамическую обменную емкость (ДОЕ) и полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) определяли по формулам:

$$ДОЕ = \frac{V_{\phi} \cdot C_0}{m_c} \text{ мг/г},$$
(1)

ДОЕ =
$$\frac{V_{\phi} \cdot C_0}{m_c}$$
 мг/г, (1)
$$\PiДОЕ = \frac{V \cdot C_0 - \sum V_n \cdot C_n}{m_c}$$
 мг/г, (2)

где V_{ϕ} – общий объем фильтрата к моменту появления в нем ионов металла, л; C_0 – концентрация металла в исходном растворе, мг/л; V – общий объем фильтрата к моменту уравнивания с составом исходного раствора, π ; V_n – объем порций фильтрата после момента появления в них ионов металла, π ; C_n – концентрация порций фильтрата после момента появления в них ионов металла, мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные выходные кривые сорбции металлов представлены на рис. 2-6.

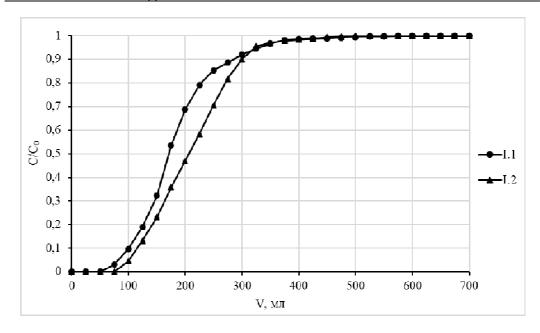


Рис. 2. Выходные кривые сорбции стронция сорбентом I.1 из 3 M азотнокислых растворов и сорбентом I.2 из нейтральных (pH=7) растворов.

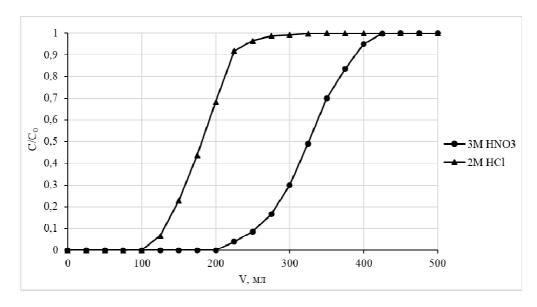


Рис. 3. Выходные кривые сорбции свинца сорбентом II.1 из 3 M азотнокислых и 2 M солянокислых растворов.

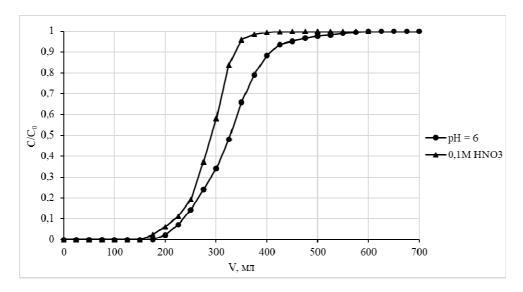


Рис. 4. Выходные кривые сорбции свинца сорбентом II.2 из нейтральных (pH=6) и 0,1 M азотнокислых растворов.

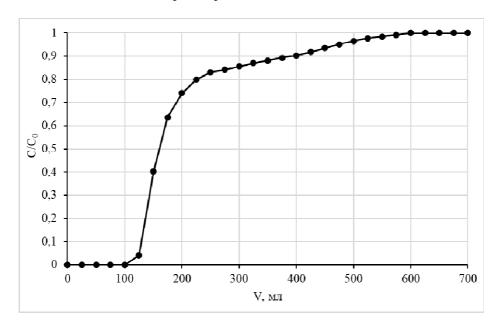


Рис. 5. Выходная кривая сорбции кобальта из 1 моль/л раствора тиоцианата аммония (pH=2).

Формы выходных кривых позволяют судить о емкостных характеристиках и селективности сорбентов к определенным металлам. Более селективные сорбенты имеет S-образную выходную кривую и более высокие значения динамической

обменной емкости, у менее селективных сорбентов форма выходной кривой более выпуклая.

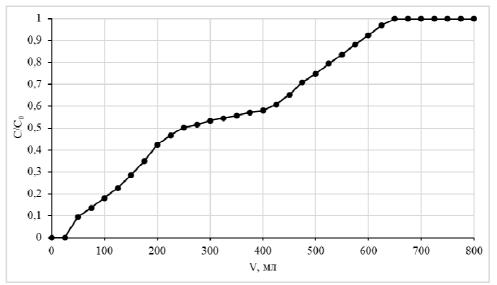


Рис. 6. Выходная кривая сорбции цезия из 0,01 моль/л раствора пикриновой кислоты с объемной долей этилового спирта 20~%.

Полученные при обработке выходных кривых значения объемов фильтрата к моменту появления в нем ионов металла и к моменту уравнивания с составом исходного раствора, а также ДОЕ и ПДОЕ представлены в таблице 2.

Таблица 2 Значения объемов фильтрата к моменту появления в нем ионов металла и к моменту уравнивания с составом исходного раствора, ДОЕ и ПДОЕ полученных образцов сорбентов.

| Образец сорбента | Извлекаемый катион | Среда | V_{ϕ} , мл (к.о.) | <i>V</i> , мл (к.о.) | ДОЕ, мг/г | ПДОЕ, мг/г |
|---------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------|---------------|
| I.1 | Sr ²⁺ | 3 M HNO ₃ | 50 (21) | 600 (255) | 1,67 | 6,20 |
| I.2 | 31 | pH = 6 | 75 (32) | 500 (212) | 1,78 | 4,69 |
| II.1 | | 3 M HNO ₃ | 200 (85) | 450 (191) | 10,4 | 16,2 |
| | Pb ²⁺ | 2 M HCl | 100 (42) | 350 (149) | 4,48 | 7,53 |
| II.2 | FU | pH = 6 | 175 (74) | 600 (255) | 8,76 | 15,7 |
| | | 0.1 M HNO_3 | 150 (64) | 450 (191) | 8,12 | 14,7 |
| III | Co ²⁺ | 1 M NH4SCN $(pH = 2)$ | 100 (42) | 600 (255) | 1,72 | 3,27 |
| IV | Cs ⁺ | 0,01 M HPic, 20% об. EtOH | 25 (31) | 650 (804) | 1,23 | 14,6 |

Полученные результаты могут быть использованы для оценки объема пробы и количества сорбента, необходимого для концентрирования целевого радионуклида с использованием стабильного изотопа как трассера радиохимического выхода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано извлечение металлов (стронция, свинца, кобальта, цезия) в динамических условиях сорбентами импрегнированного типа на основе различных краун-эфиров и разбавителей.

Получены выходные кривые сорбции металлов. Рассчитаны значения динамической обменной емкости и полной динамической обменной емкости.

Данные могут быть использованы для расчета количества сорбента при заданном объеме пробы и концентрации стабильного изотопа в ней при радиоаналитическом определения в водных растворах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке $P\Phi\Phi U$ и города Севастополь в рамках научного проекта N_{2} 18-43-920004 p_{2} , а также государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Океанологические процессы» N_{2} 0555-2021-0004).

Список литературы

- Kremenchutskii D. A. Distribution of ¹³⁷Cs and ⁴⁰K in the Bottom Sediments of the Balaklava Bay (the Black Sea) / D. A. Kremenchutskii, K. I. Gurov // Physical Oceanology. – 2021. – Vol. 28, No. 2. – P. 191–204.
- Okamura Y. Cesium removal in fresh water using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers / Y. Okamura, K. Fujiwara, R. Ishihara [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 94. – P. 119–122.
- 3. Maxwell Sh. L. Rapid determination of actinides in seawater samples / Sh. L. Maxwell, B. K. Culligan, J. B. Hutchison [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. Vol. 300. P. 1175—1189.
- Милютин В. В. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии / В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, Е. А. Козлитин // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5(31). – С. 418–421.
- 5. Egorin A. M. Composite Selective Sorbents for Sea Water Decontamination from Cesium and Strontium Radionuclides / A. M. Egorin, T. A. Sokolnitskaya, M. V. Tutov [et al.] // Doklady Physical Chemistry. 2015. Vol. 460, No. 1. P. 10–14.
- 6. Милютин В. В. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии / В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, О. В. Харитонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. -2016. T. 16, № 3. C. 313–322.
- 7. Bokor I. Development and validation of an automated unit for the extraction of radiocaesium from seawater / I. Bokor, S. Sdraulig, P. Jenkinson [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. 2016. Vol. 151, No. 3. P. 530–536.
- 8. Egorin A. Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater / A. Egorin, T. Sokolnitskaya, Yu. Azarova [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Vol. 317. P. 243–251.
- 9. Voronina A. V. Decontamination of seawater from ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr radionuclides using inorganic sorbents / A. V. Voronina, A. Yu. Noskova, V. S. Semenishchev [et al.] // Journal of Environmental Radioactivity. 2020. Vol. 217. 106210.

- Betenekov N. D. Sorption of Radium from Tap Water with Inorganic Sorbents / N. D. Betenekov // Radiochemistry. – 2020. – Vol. 62, No 2. – P. 198–203.
- Ohara E. Removal of low concentration Cs(I) from water using Prussian blue / E. Ohara, T. Soejima,
 S. Ito // Inorganica Chimica Acta. 2021. Vol. 514. 120029.
- 12. Matskevich A. I. Study on the adsorption of strontium on granular manganese oxide / A. I. Matskevich, E. A. Tokar', N. P. Ivanov [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2021. Vol. 327. P. 1005—1017.
- 13. Nesterov S. V. Crown ethers in radiochemistry. Advances and prospects / S. V. Nesterov // Russian Chemical Reviews. 2000. Vol. 69, No 9. P. 769–782.
- 14. Якшин В. В. Закономерности извлечения металлов из хлоридных и нитратных растворов краунсодержащими сорбентами / В. В. Якшин, О. М. Вилкова, Н. А. Царенко [и др.] // Доклады Академии наук. 1992. Т. 323, № 2. С. 334–337.
- 15. Horwitz E. Ph. A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples / E. Ph. Horwitz, M. L. Dietz, S. Rhoads [et al.] // Analytica Chimica Acta. 1994. Vol. 292. P. 263–273.
- Dietz M. L. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids / M. L. Dietz, J. A. Dzielawa, I. Laszak [et al.] // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5, No 6. – P. 682–685.
- 17. Wua Sh.-Ch. Separation of strontium from associated elements with selective specific resin and extraction chromatography / Sh.-Ch. Wua, Ch.-Y. Sun, W.-N. Wang [et al.] // Chinese Chemical Letters. 2013. Vol. 24. P. 633–635.
- Surman J. J. Development and characterization of a new Sr selective resin for the rapid determination of ⁹⁰Sr in environmental water samples / J. J. Surman, J. M. Pates, H. Zhang [et al.] // Talanta. 2014. Vol. 129. P. 623–628.
- Villa-Alfageme M. Rapid determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in water and application to marine samples / M. Villa-Alfageme, J. L. Mas, S. Hurtado-Bermudez [et al.] // Talanta. – 2016. – Vol. 160. – P. 28–35.
- Momen Md. A. Extraction chromatographic materials based on polysulfone microcapsules for the sorption of strontium from aqueous solution / Md. A. Momen, M. L. Dietz // Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Vol. 160. – 104829.
- 21. Bezhin N. A. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents / N. A. Bezhin, I. I. Dovhyi, A. Yu. Lyapunov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 311, No. 1. P. 317–322.
- 22. Bezhin N. A. Sorption of Strontium and Lead by Impregnated Sorbents Based on Di(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 and an Ionic Liquid / N. A. Bezhin, I. I. Dovhyi, V. V. Milyutin [et al.] // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, No. 6. P. 700–706.
- Bezhin N. A. Impregnated type sorbents for Pb²⁺ recovery from neutral and acidic solutions / N. A. Bezhin, I. I. Dovhyi, A. Yu. Lyapunov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 64, No. 9. – P. 1178–1185.
- 24. Yankovskaya V. S. Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents / V. S. Yankovskaya, I. I. Dovhyi, V. V. Milyutin [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. Vol. 314, No. 1. P. 119–125.
- 25. Guba L. B. Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8 / L. B. Guba, I. I. Dovhyi, A. Yu. Lyapunov [et al.] // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, No. 5. P. 518–521.

EXTRACTION OF METALS WITH SORBENTS ON THE BASE OF CROWN ETHERS UNDER DYNAMIC CONDITIONS

Dovhyi I. I.¹, Bezhin N. A.², Yankovskaya V. S.³

E-mail: dovhyi.illarion@yandex.ru

Despite the efforts being made to localize radioactive substances, radionuclides enter the environment, significantly changing the natural radioactivity of soils, natural waters and bottom sediments. In this regard, the task of developing new methods for the selective extraction of radionuclides for the purpose of radioanalytical monitoring of environmental objects is urgent.

Natural waters differ significantly in their composition – pH value, content of microand macrocomponents. The problems of separation and concentration of radionuclides from natural waters can be solved using the sorption process.

Polyester macrocycles have a high complexing ability in relation to cations of radionuclides of alkali and alkaline earth metals. For their efficient extraction, it has long been proposed to use sorbents on the base of crown ethers, which are selective for certain metals. Their use greatly simplifies the analysis scheme and makes it possible to isolate an element from solutions of complex composition.

We have previously obtained and studied a series of impregnated type sorbents on the base of various supports (LPS-500, hydrophobized silica, Porolas T), crown ethers (di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6, di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6, dibenzo-24-crown-8) and diluents (1-octanol, nitrobenzene, 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol, ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) for selective sorpotion of metals (strontium, lead, cobalt, cesium).

This work presents the results of studying the sorption of metals under dynamic conditions, namely, strontium and lead by sorbents on the base of di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 and 1,1,7-trihydrododecafluoroheptanol from nitric and hydrochloric acid solutions, di-(*tert*-butylcyclohexano)-18-crown-6 and ionic liquid from neutral and weakly acidic solutions, cobalt by sorbents on the base of di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6 and 1-octanol from thiocyanate solutions, cesium by sorbents on the base of dibenzo-24-crown-8 from picrate water-alcohol solutions.

The output curves of sorption, the values of the filtrate volumes by the time of the appearance of metal ions in it and by the time of equalization with the composition of the initial solution were obtained, the values of the dynamic exchange capacity and the total dynamic exchange capacity of the obtained sorbents were calculated.

The results obtained can be used to estimate the volume of the sample and the amount of sorbent required to concentrate the target radionuclide using a stable isotope as a tracer of radiochemical yield.

¹Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, Russia

²Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

³Center for Hygiene and Epidemiology in the Republic of Crimea and the federal city of Sevastopol, Sevastopol, Russia

Keywords: sorption, dynamics, di-(*tert*-butylbenzo)-18-crown-6, di-(*tert*-butylcyclocexano)-18-crown-6, dibenzo-24-crown-8, strontium, lead, cobalt, cesium.

References

- Kremenchutskii D. A., Gurov K. I. Distribution of ¹³⁷Cs and ⁴⁰K in the Bottom Sediments of the Balaklava Bay (the Black Sea), *Physical Oceanology*, 28, 2, 191 (2021).
- Okamura Y., Fujiwara K., Ishihara R. [et al.] Cesium removal in fresh water using potassium cobalt hexacyanoferrate-impregnated fibers, *Radiation Physics and Chemistry*, 94, 119 (2014).
- 3. Maxwell Sh. L., Culligan B. K., Hutchison J. B. [et al.], Rapid determination of actinides in seawater samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **300**, 1175 (2014).
- 4. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kozlitin E. A. Selective inorganic sorbents in modern applied radiochemistry, *Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, **5** (31), 418 (2015). (in Russ.).
- Egorin A. M., Sokolnitskaya T. A., Tutov M. V. [et al.] Composite Selective Sorbents for Sea Water Decontamination from Cesium and Strontium Radionuclides, *Doklady Physical Chemistry*, 460, 1, 10 (2015).
- 6. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kharitonov O. V. [et al.] Sorption technologies in modern applied radiochemistry, *Sorption and chromatographic processes*, **16**, **3**, 313 (2016). (*in Russ.*).
- Bokor I., Sdraulig S., Jenkinson P. [et al.] Development and validation of an automated unit for the extraction of radiocaesium from seawater, *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 3, 530 (2016).
- 8. Egorin A., Sokolnitskaya T., Azarova Yu. [et al.] Investigation of Sr uptake by birnessite-type sorbents from seawater, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **317**, 243 (2018).
- Voronina A. V., Noskova A. Yu., Semenishchev V. S. [et al.] Decontamination of seawater from ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr radionuclides using inorganic sorbents, *Journal of Environmental Radioactivity*, 217, 106210 (2020).
- Betenekov N. D. Sorption of Radium from Tap Water with Inorganic Sorbents, Radiochemistry, 62, 2, 198 (2020).
- 11. Ohara E., Soejima T., Ito S. Removal of low concentration Cs(I) from water using Prussian blue, *Inorganica Chimica Acta*, **514**, 120029 (2021).
- 12. Matskevich A. I., Tokar' E. A., Ivanov N. P. [et al.] Study on the adsorption of strontium on granular manganese oxide, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 327, 1005 (2021).
- 13. Nesterov S. V. Crown ethers in radiochemistry. Advances and prospects, *Russian Chemical Reviews*, **69**, **9**, 769 (2000)
- 14. Yakshin V. V., Vilkova O. M., Tsarenko N. A. [et al.] Regularities of metal extraction from chloride and nitrate solutions with crown-containing sorbents, *Reports of the Academy of Sciences*, **323**, **2**, 334 (1992). (in Russ.).
- 15. Horwitz E. Ph., Dietz M. L., Rhoads S. [et al.] A lead-selective extraction chromatographic resin and its application to the isolation of lead from geological samples, *Analytica Chimica Acta*, **292**, 263 (1994).
- 16. Dietz M. L., Dzielawa J. A., Laszak I. [et al.] Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids, *Green Chemistry*, **5**, **6**, 682 (2003).
- 17. Wua Sh.-Ch., Sun Ch.-Y., Wang W.-N. [et al.] Separation of strontium from associated elements with selective specific resin and extraction chromatography, *Chinese Chemical Letters*, **24**, 633 (2013).
- 18. Surman J. J., Pates J. M., Zhang H. [et al.] Development and characterization of a new Sr selective resin for the rapid determination of ⁹⁰Sr in environmental water samples, *Talanta*, **129**, 623 (2014).
- 19. Villa-Alfageme M., Mas J. L., Hurtado-Bermudez S. [et al.] Rapid determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in water and application to marine samples, *Talanta*, **160**, 28 (2016).
- Momen Md. A., Dietz M. L. Extraction chromatographic materials based on polysulfone microcapsules for the sorption of strontium from aqueous solution, *Reactive and Functional Polymers*, 160, 104829 (2021).
- 21. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. Sorption of strontium by sorbents on the base of di-(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 with use of various diluents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **311**, **1**, 317 (2017).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЭФИРОВ ...

- 22. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Milyutin V. V. [et al.] Sorption of Strontium and Lead by Impregnated Sorbents Based on Di(tert-butylcyclohexano)-18-crown-6 and an Ionic Liquid, *Radiochemistry*, **61**, **6**, 700 (2019).
- 23. Bezhin N. A., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. [et al.] Impregnated type sorbents for Pb²⁺ recovery from neutral and acidic solutions, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **64**, **9**, 1178 (2019).
- 24. Yankovskaya V. S., Dovhyi I. I., Milyutin V. V. [et al.] Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **314**, **1**, 119 (2017).
- 25. Guba L. B., Dovhyi I. I., Lyapunov A. Yu. [et al.] Physicochemical characteristics of cesium recovery with a sorbent based on dibenzo-24-crown-8, *Radiochemistry*, **57**, **5**, 518 (2015).