

Янковская Виктория Станиславовна

**Сорбенты импрегнированного типа на основе краун-эфиров
для радиоаналитического определения кобальта в водных растворах**

02.00.14 – Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Севастопольский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Довгий Илларион Игоревич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Очкин Александр Васильевич,
профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

кандидат химических наук
Виданов Виталий Львович,
ведущий научный сотрудник АО «ВНИИНМ»

Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)

Защита состоится «7» июня 2018 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, и на сайте <http://www.phyche.ac.ru/>

Отзывы направлять по адресу: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.259.02, к.х.н. Платоновой Н.П. Электронные варианты отзывов направлять по адресам: npplatonova@yandex.ru и sovet@phyche.ac.ru

Автореферат разослан «__» 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.259.02
кандидат химических наук

Н.П. Платонова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблеме радиационного загрязнения окружающей среды уделяется большое внимание во всем мире. Международная комиссия по радиологической защите в своих последних рекомендациях (ICRP Publication 103. The 2007 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection // Ann ICRP. – 2007. – Vol. 37, No. 2–4. – P. 1–332) выдвинула более жесткие требования к дозам ионизирующего излучения, которые являются опасными для людей, в первую очередь, к содержанию радионуклидов в объектах окружающей среды.

Несмотря на предпринимаемые усилия по локализации радиоактивных веществ, радионуклиды поступают в окружающую среду, существенно изменяя естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений.

Одним из наиболее радиотоксичных радионуклидов является ^{60}Co , который имеет относительно небольшой период полураспада (5,27 года), однако при его распаде испускается два γ -кванта с энергиями 1,17 и 1,33 МэВ, обладающих высокой проникающей способностью. По мощности излучения 17 г радиоактивного кобальта эквивалентны 1 кг радия (самого мощного природного источника радиации).

^{60}Co поступает во внешнюю среду в результате деятельности предприятий по переработке облученного ядерного топлива, АЭС, при транспортировке и хранении радиоактивных отходов, а также в результате аварий на предприятиях ядерного топливного цикла и установок с использованием источников ионизирующего излучения на основе радиоактивного кобальта. В объектах окружающей среды ^{60}Co находится, как правило, в смеси с другими радионуклидами, что делает его обнаружение и количественное определение крайне затруднительным.

Для селективного извлечения и концентрирования радионуклидов из водных растворов в настоящее время все шире применяют методы экстракции и сорбции с использованием макроциклических соединений. Полиэфирные макроциклы (краун-эфиры) обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к катионам различных металлов, при этом, в зависимости от типа краун-эфира, удается достигать высокой селективности к определенным элементам, в т.ч. радиоактивным. При этом селективное и количественное извлечение из растворов ионов кобальта и радиоактивного ^{60}Co является до сих пор нерешенной научной и технической задачей.

Настоящая работа направлена на получение сорбентов, импрегнированных краун-эфиром, определение их физико-химических и сорбционных

характеристик, а также разработку методов селективного извлечения радионуклида ^{60}Co из многокомпонентных растворов при радиоаналитическом мониторинге объектов окружающей среды.

Работа выполнялась с 2012 года в рамках НИР № 0112U001827 «Использование сорбентов, импрегнированных краун-эфирами для извлечения металлов». А также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства города Севастополя в рамках гранта № 14-43-01005 «р_юг_а» «Изучение физико-химических основ извлечения радионуклидов сорбентами, импрегнированными краун-эфирами» договор № НК 14-43-01005\14 от 22 октября 2014 г. и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе Старт № 1-21807 «Разработка технологии получения сорбентов импрегнированного типа для селективного извлечения радионуклидов», договор № 1878ГС1/26888 от 22.03.2017 г.

Цель диссертационной работы заключается в разработке новых методов синтеза сорбентов, импрегнированных краун-эфирами, определении их физико-химических и сорбционных характеристик по отношению к ионам кобальта и радионуклиду ^{60}Co и разработке методики радиоаналитического определения ^{60}Co при мониторинге объектов окружающей среды.

В соответствии с поставленной целью потребовалось решить следующие **задачи**:

- обоснование оптимального способа получения сорбентов импрегнированного типа на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, *ди-трет*-бутилдибензо-18-краун-6, *ди-трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 и носителя (стирол-дивинилбензольного, гидрофобизированного силикагеля);
- определение влияния состава и свойств полученных сорбционных материалов на сорбцию кобальта: типа краун-эфира, носителя, разбавителя и растворителя, времени и температуры импрегнирования, а также процедуры предварительной промывки носителя;
- определение влияния состава исходных растворов, поступающих на сорбцию, pH раствора, концентрации тиоцианат-иона;
- определение сорбционных и кинетических параметров процесса извлечения кобальта сорбентами импрегнированного типа;
- определение параметров и условий десорбции кобальта;
- испытание сорбентов для извлечения микроколичеств радионуклида ^{60}Co ;
- разработка методики экстракционно-хроматографического извлечения кобальта из объектов окружающей среды с использованием сорбентов на основе

краун-эфиров.

Научная новизна:

- впервые получены и определены составы ряда сорбентов импрегнированного типа на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 и различных носителей;
- определены физико-химические и сорбционно-селективные характеристики полученных сорбционных материалов;
- впервые определены условия протекания процессов селективной сорбции кобальта полученными сорбентами и возможность полной десорбции кобальта из состава твердой фазы;
- определены количественные показатели сорбции микроколичеств ^{60}Co из растворов различного состава.

Практическая значимость:

- разработаны методы синтеза сорбентов импрегнированного типа на основе различных краун-эфиров для выделения кобальта из многокомпонентных растворов;
- определены условия селективного извлечения кобальта из растворов сложного состава и полной десорбции кобальта из состава сорбентов;
- разработана методика экстракционно-хроматографического количественного определения радионуклида ^{60}Co в объектах окружающей среды с использованием импрегнированных сорбентов на основе краун-эфиров.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты обоснования оптимального способа получения сорбентов импрегнированного типа на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 и носителя (сополимера стирол-дивинилбензола, гидрофобизированного силикагеля);
- данные об определении влияния состава и свойств полученных сорбционных материалов на сорбцию кобальта: типа краун-эфира, носителя, разбавителя и растворителя, времени и температуры импрегнирования, а также процедуры предварительной промывки носителя;
- данные об определении влияния состава исходных растворов, поступающих на сорбцию, pH раствора, концентрации тиоцианат-иона;
- результаты определения сорбционных и кинетических параметров процесса извлечения кобальта сорбентами импрегнированного типа;
- результаты определения параметров и условий десорбции кобальта;
- результаты испытания сорбентов для извлечения микроколичеств

радионуклида ^{60}Co ;

– методика экстракционно-хроматографического извлечения кобальта из объектов окружающей среды с использованием сорбентов на основе краун-эфиров.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: VIII Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2012» (Севастополь, 2012); IX Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2013» (Севастополь, 2013); Международной конференции «Химическая безопасность: проблемы и решения» (Севастополь, 2013); I International conference on dosimetry and its applications (Prague, 2013); Всеукраинской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности» (Севастополь, 2014); I Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2014); VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015» (Железногорск, 2015); II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2015); III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2016); X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев – 2017» (Санкт-Петербург, 2017); III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2017); научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017» (Севастополь, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 18 работ, среди них 6 статей опубликованы в рецензируемых журналах, в том числе 3 статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК и приравненных к ним (п. 10 Постановления Правительства РФ № 723 от 30.07.2014 г.), 12 тезисов докладов конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, три главы, выводы, список использованных библиографических источников (133 наименования) и 3 приложения. Общий объем работы составляет 148 страниц машинописного текста, в том числе 29 рисунков и 36 таблиц.

Личный вклад автора заключался в планировании и выполнении экспериментальных исследований, подготовке докладов, выступлениях на

конференциях. Постановка целей и задач исследования, интерпретация и обобщение результатов, формулировка выводов, написание статей выполнялись совместно с научным руководителем.

Ряд образцов краун-эфиров был синтезирован с.н.с., к.х.н. Ляпуновым А.Ю. (ФХИ им. А.В. Богатского НАНУ). Радиометрические исследования выполнены совместно с заведующим лабораторией хроматографии радиоактивных элементов, д.х.н. Милютиным В.В. (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН). Исследования структуры сорбентов выполнены совместно с в.н.с. лаборатории катализа и газовой электрохимии химического факультета, к.х.н., доц. Савиловым С.В. (МГУ им. М.В. Ломоносова), а также совместно с заведующим кафедрой общей и физической химии, д.х.н., проф. Шульгиным В.Ф. (Таврическая академия КФУ им. В.И. Вернадского). Исследование селективности сорбции выполнены совместно с м.н.с. отдела аквакультуры и морской фармакологии, PhD Капрановым С.В (ИМБИ им. А.О. Ковалевского РАН). Автор выражает им благодарность за помощь и поддержку при проведении исследований.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, отмечена ее научная новизна и практическое значение, сформулированы цели и задачи исследования, изложены положения, выносимые на защиту.

В первой главе систематизированы литературные данные по существующим способам извлечения кобальта экстракцией краун-эфирами и сорбентами на основе краун-эфиров, а также способы получения этих сорбентов (с ковалентным связыванием и без него). Показана возможность их использования для извлечения кобальта при радиоаналитическом мониторинге объектов окружающей среды.

Во второй главе представлена информация об используемых приборах, вспомогательных устройствах, материалах, растворах. Описаны методики получения сорбентов на основе эндорецепторов бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5, дибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6, ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6. Приведены методики сорбции кобальта полученными сорбентами в различных условиях, определения изотермы, кинетики, а также селективности сорбции.

Приведены основные формулы расчета емкости сорбентов, степени извлечения, коэффициентов распределения и разделения металлов.

В третьей главе в двух подразделах изложены основные полученные результаты работы.

1. Извлечение кобальта сорбентами на основе бензо-15-краун-5, 7-тиа-бензо-15-краун-5 и дибензо-18-краун-6

Получение сорбентов. Сорбенты получали путем пропитки (импрегнирования) стирол-дивинилбензольного носителя марки Поролас-Т растворами бензо-15-краун-5 (Б15К5), 7-тиа-бензо-15-краун-5 (7СБ15К5) и дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) в хлороформе. Получены сорбенты с содержанием краун-эфиров, масс. %: Б15К5 – 4,5; 7СБ15К5 – 4,8; ДБ18К6 – 5,5.

Определение условий извлечения кобальта. В связи с тем, что предварительными экспериментами было показано, что сорбент на основе 7СБ15К5 практически не сорбирует кобальт из растворов в широком диапазоне рН (2,5 – 8,3) для определения условий извлечения кобальта были выбраны сорбенты на основе Б15К5 и ДБ18К6. Зависимость коэффициента распределения (K_p) кобальта от рН раствора данными сорбентами приведена на рис. 1.

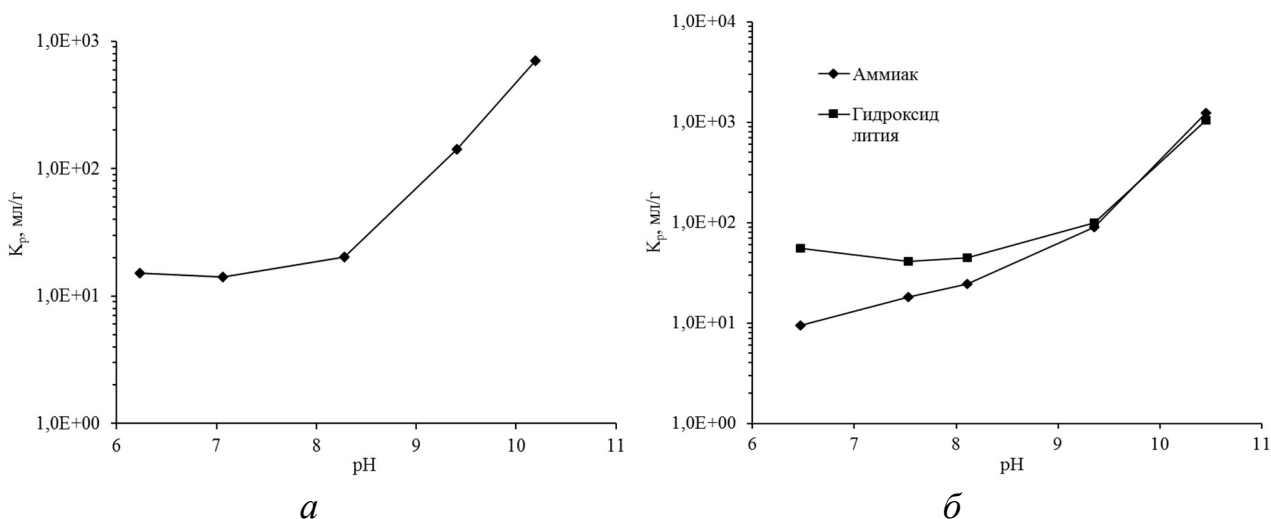


Рис. 1 Зависимости коэффициента распределения (K_p) кобальта от рН для сорбентов на основе Б15К5 (а) и ДБ18К6 (б). Исходная концентрация C_0 – 8 мг/л

Резкое возрастание значений K_p кобальта в слабощелочной среде связано с образованием золя гидроксида кобальта при рН более 8,5, который извлекается носителем, а не краун-эфиром. Вид реагента для подщелачивания (раствор аммиака или гидроксида лития) не влияют на характер зависимости.

Полученные результаты показали, что импрегнированные сорбенты на основе Б15К5 и ДБ18К6 в нейтральных и слабокислых средах, в отсутствие комплексообразующих лигандов, проявляют невысокую сорбционную активность по отношению к кобальту. В связи с этим для дальнейших исследований были выбраны сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-

краун-6 и ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6, а сорбцию кобальта проводили в присутствии комплексообразующего лиганда – тиоцианат-иона.

2. Извлечение кобальта сорбентами на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 и ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6

Получение сорбентов. Сорбенты получали путем пропитки (импрегнирования) стирол-дивинилбензольных носителей марки Поролас-Т и LPS-500 и гидрофобизированного силикагеля (ГС) растворами ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) или ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6) в хлороформе или метаноле в присутствии различных разбавителей (октанол-1, нитробензол, спирт-теломер п3). Состав и характеристики полученных сорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав и характеристики импрегнированных сорбентов на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6) или ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 (ДТБДЦГ18К6)

№ образца	Носитель	Растворитель	Разбавитель	Найдено	Рассчитано	
				$S_{КЭ}$ в сорбенте, % масс.	$^*G_{теор}$, ммоль/г	
Начальный вес ДТБДБ18К6 – 50 мг ($S_{ДТБДБ18К6}$ в разбавителе – 0,219 моль/л)						
I.1	Поролас-Т	хлороформ	октанол-1	3,53	3,54	0,0746
I.2			нитробензол	3,10	3,10	0,0661
I.3			спирт-теломер n3	2,48	2,47	0,0593
Начальный вес ДТБДЦГ18К6 – 50 мг ($S_{ДТБДЦГ18К6}$ в разбавителе – 0,207 моль/л)						
II.1	Поролас-Т	хлороформ	октанол-1	3,45	3,42	0,1051
II.2			нитробензол	3,36	3,03	0,0932
II.3			спирт-теломер n3	2,62	2,60	0,0797
Начальный вес ДТБДБ18К6 – 236 мг ($S_{ДТБДБ18К6}$ в разбавителе – 1 моль/л)						
III.1	Поролас-Т	хлороформ	октанол-1	14,0	14,6	0,3085
III.2			нитробензол	13,9	12,7	0,2678
III.3	LPS-500		октанол-1	14,2	14,6	0,3085
III.4	ГС	14,1		14,6	0,3085	
III.5	LPS-500	метанол	14,2	14,6	0,3085	
Начальный вес ДТБДЦГ18К6 – 242 мг ($S_{ДТБДЦГ18К6}$ в разбавителе – 1 моль/л)						
IV.1	Поролас-Т	хлороформ	октанол-1	14,6	14,6	0,4492
IV.2			нитробензол	14,3	13,4	0,4034
IV.3			спирт-теломер n3	11,2	11,4	0,3508

$^*G_{теор}$ – теоретическая емкость, рассчитанная для мольного соотношения краун-эфир : Со = 1 : 1.

Приведенные на рис. 2 термограммы сорбентов (образцы III.3 и III.4), показывают, что полученные сорбенты термически устойчивы при их нагревании на воздухе до температуры до 110 °С. При дальнейшем повышении температуры происходят процессы эндотермического испарения разбавителя и экзотермической термоокислительной деструкции краун-эфира и стирол-дивинилбензольного носителя.

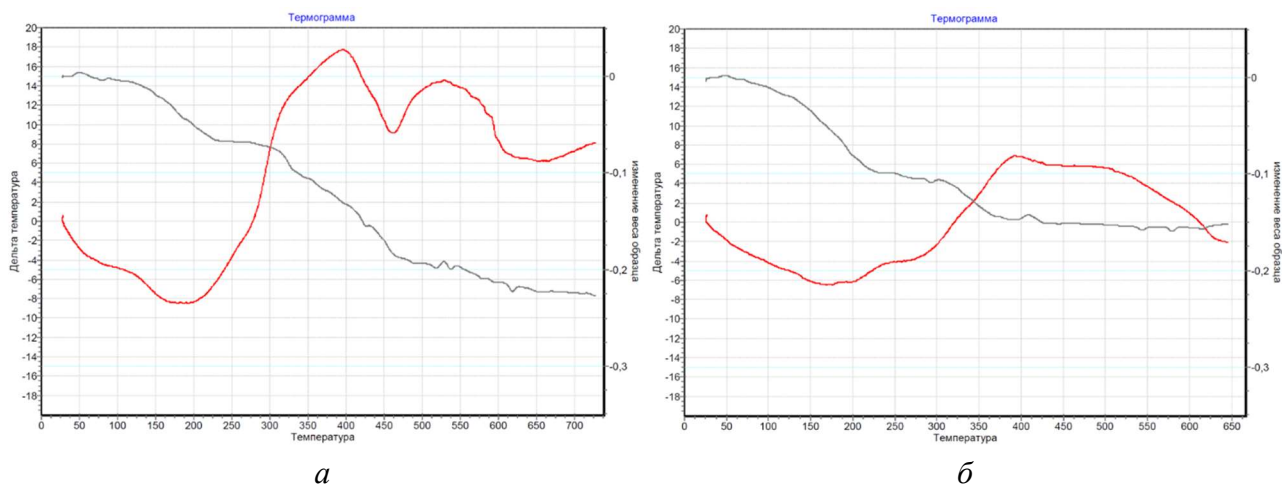


Рис. 2 Термограммы сорбентов на основе LPS-500 (образец III.3 – *а*) и ГС (образец III.4 – *б*)

На рис. 3 приведены ИК-спектры сорбентов на основе ДТБДБ18К6 и носителей LPS-500 (образец III.3) и ГС (образец III.4) до и после сорбции кобальта из раствора, содержащего 1 моль/л изотиоцианата аммония при pH = 2 и 7.

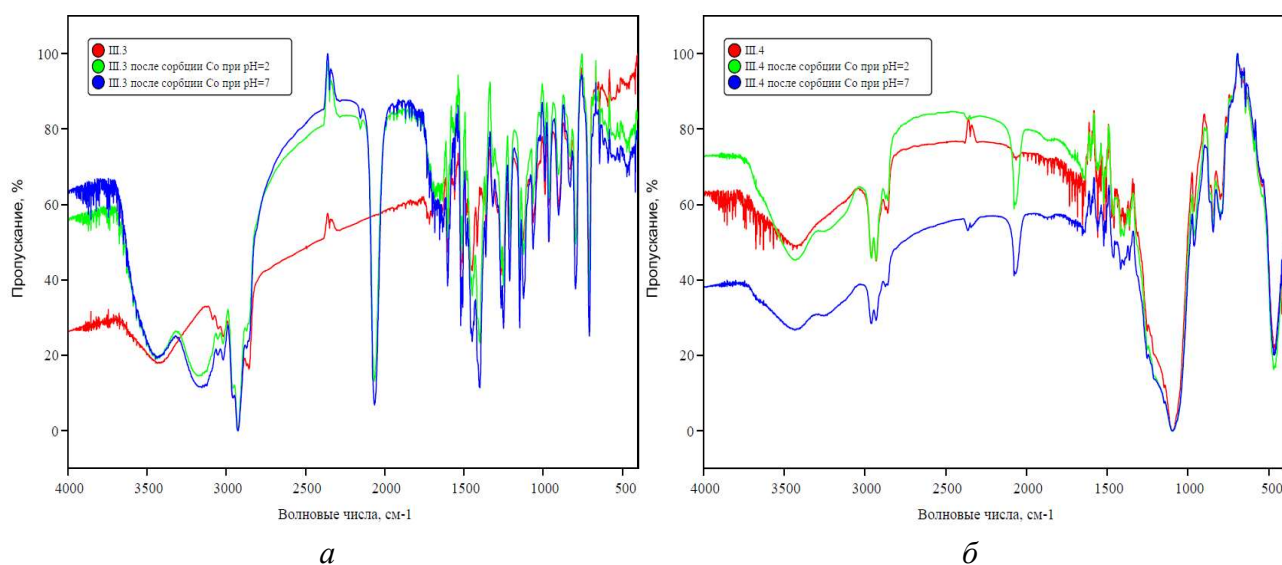


Рис. 3 ИК-спектры сорбентов на основе LPS-500 (образец III.3 – *а*) и ГС (образец III.4 – *б*) до и после сорбции кобальта

Присутствующие на ИК-спектрах образцов сорбентов после сорбции Со из изотиоцианатных растворов линии пропускания в области 2050 – 2080 см⁻¹, характерные для валентных колебаний CN-связей, указывают на извлечение изотиоцианатного комплекса кобальта с краун-эфиром. В исходных образцах сорбентов линии в данной области спектра отсутствуют.

Влияние условий получения сорбента на сорбцию кобальта

Влияние типа краун-эфира. Для определения влияния типа краун-эфира на сорбционные характеристики сорбента снимали зависимости коэффициентов распределения (K_p) Со от pH из 5 моль/л раствора NH₄CNS для сорбентов на основе ДТБДБ18К6 и ДТБДЦГ18К6 (рис.4).

Влияние типа краун-эфира показало, что сорбенты на основе ДТБДБ18К6 более эффективны по сравнению с ДТБДЦГ18К6 (рис. 4). Меньшие значения коэффициентов распределения кобальта в сорбентах на основе ДТБДЦГ18К6 в сравнении с ДТБДБ18К6 связаны, по-видимому, с большей растворимостью ДТБДЦГ18К6 и его вымыванием из сорбционной системы. Кроме того, ДТБДБ18К6 является более дешевым и доступным продуктом и представляет собой индивидуальное вещество, а не смесь диастереомеров, как ДТБДЦГ18К6.

Предварительными экспериментами было установлено, что носитель без краун-эфира, кобальт из тиоцианатных растворов не сорбирует, что говорит о том, что за сорбционное взаимодействие сорбента и кобальта отвечает только краун-эфир.

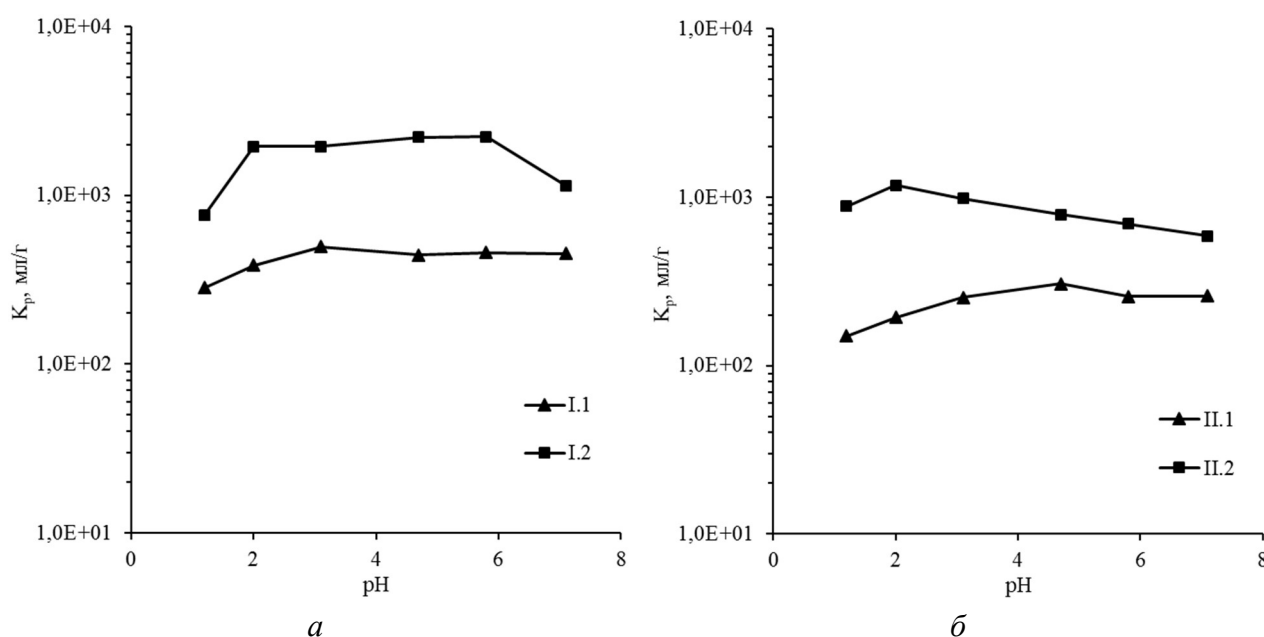


Рис. 4 Зависимость коэффициентов распределения Со от pH при сорбции из 5 моль/л раствора NH₄CNS сорбентами на основе ДТБДБ18К6 (образцы I.1, I.2 – а) и ДТБДЦГ18К6 (образцы II.1, II.2 – б)

Влияние типа носителя. Для оценки влияния типа носителя на сорбционные характеристики импрегнированных сорбентов проводили сорбцию Со из 5 моль/л раствора тиоцианата аммония при рН = 2 и 7 на сорбентах, полученных импрегнированием различных носителей раствором ДТБДБ18К6 в октаноле-1 (образцы III.1, III.3 и III.4). Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры сорбции кобальта сорбентами на основе различных носителей

№ образца (носитель)	рН	K_p , мл/г	Γ , ммоль/г	R , %
III.1 (Поролас-Т)	2	5460	0,0135	98,2
	7	3600	0,0133	97,3
III.3 (LPS-500)	2	16600	0,0137	99,4
	7	24900	0,0137	99,6
III.4 (ГС)	2	33200	0,0138	99,7
	7	8240	0,0136	98,8

Представленные данные показывают, что все полученные сорбенты извлекают кобальт количественно. Наилучшие показатели сорбции во всем исследованном диапазоне рН наблюдаются для сорбента на основе LPS-500.

Влияние предварительной промывки носителя. Для определения влияния предварительной промывки носителя образец I.2 перед импрегнированием последовательно обрабатывали метанолом и ацетоном при Т:Ж = 1:3 при температуре 20 °С в течение 1 ч. Полученные результаты по сорбции Со из 5 моль/л раствора тиоцианата аммония в диапазоне рН 1,2 – 7,1 на отмытом и не отмытом образцах приведены на рис. 5.

Полученные результаты показывают, что предварительная промывка стирол-дивинилбензольного носителя метанолом и ацетоном приводит к заметному увеличению сорбционных характеристик сорбентов, что связано, по-видимому, с удалением

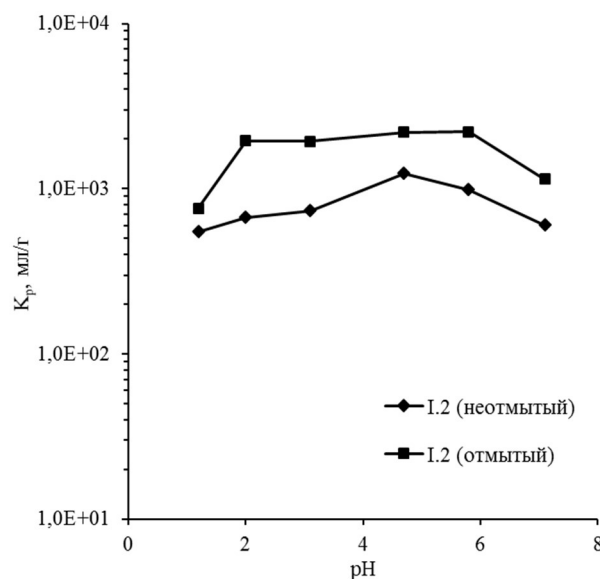


Рис. 5 Зависимость коэффициентов распределения Со от рН при сорбции из 5 моль/л раствора NH_4CNS на образце I.2, полученного с использованием не отмытого и отмытого метанолом и ацетоном носителя

примесей моно- и олигомеров, которые могут снижать сродство разбавителя и краун-эфира к носителю.

Влияние типа разбавителя. При сравнении сорбентов, полученных при использовании разных разбавителей (рис. 4), установлено, что наиболее эффективными являются сорбенты, полученные при использовании в качестве разбавителя краун-эфира нитробензола. Образцы, полученные с использованием октанола-1, обладают несколько худшими сорбционными характеристиками. Сорбенты, полученные с использованием спирта-теломера п3 и без разбавителя, практически не сорбируют кобальт из тиоцианатных сред (R менее 5 %). Влияние типа разбавителя на сорбцию Со импрегнированными сорбентами объясняется, по-видимому, разницей значений диэлектрической проницаемости разбавителей, что приводит к различной степени ассоциации молекул краун-эфира в растворе.

Влияние времени и температуры импрегнирования носителя. Влияние времени и температуры импрегнирования носителя изучали с использованием сорбентов, полученных импрегнированием носителей LPS-500 и гидрофобизированного силикагеля (ГС) раствором ДТБДБ18К6 в октаноле-1 (образцы III.3 и III.4 соответственно). Полученные результаты сорбции Со из 5 моль/л раствора тиоцианата аммония при $pH = 2$ и 7 приведены на рис. 6. Установлено, что для сорбентов на основе стирол-дивинилбензольного носителя LPS-500 оптимальное время импрегнирования составляет 1 – 3 ч, на основе гидрофобизированного силикагеля – 2 ч. Для всех изученных сорбентов оптимальная температура импрегнирования составляет 60 °С.

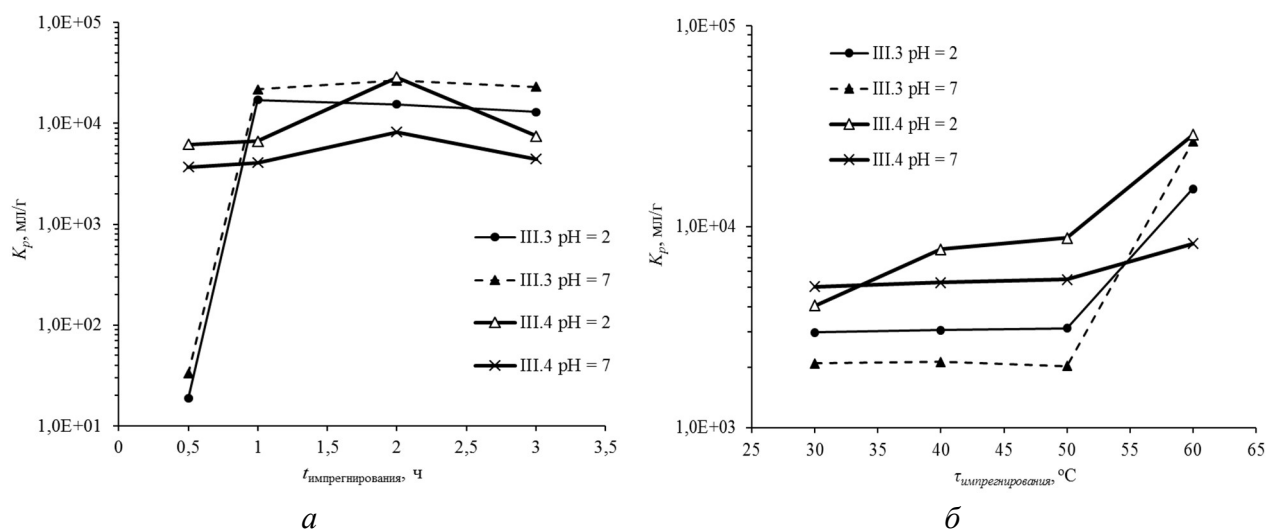


Рис. 6 Значения коэффициентов распределения при сорбции кобальта сорбентами, полученными при различном времени (а) и температуре импрегнирования (б)

Влияние типа растворителя для импрегнирования носителя. Для определения влияния типа растворителя при импрегнировании носителя проводили сравнение сорбционных характеристик сорбентов на основе LPS-500 и ДТБДБ18К6 в октаноле-1 (образцы III.3 и III.5), полученные с использованием различных растворителей (хлороформа, метанола). Установлено, что сорбенты, полученные с использованием хлороформа, имеют лучшие сорбционные характеристики извлечения кобальта, чем сорбенты на основе метанола (табл. 3).

Таблица 3

Параметры сорбции кобальта сорбентами, полученными с использованием различных растворителей

№ образца (растворитель)	pH	K_p , мл/г	Γ , ммоль/г	R , %
III.3 (хлороформ)	2	16600	0,0137	99,4
	7	24900	0,0137	99,6
III.5 (метанол)	2	2430	0,0121	96,0
	7	2380	0,0123	96,0

Физико-химические характеристики сорбции Со на импрегнированных сорбентах

Влияние состава исходных растворов. В табл. 4 приведены результаты сорбции Со сорбентами II.1 и II.2 на основе ДТБДЦГ18К6 и разбавителя октанола-1 и нитробензола (образцы II.1 и II.2 соответственно) из тиоцианатных и солянокислых растворов.

Таблица 4

Результаты извлечения кобальта из тиоцианатных и солянокислых растворов сорбентами на основе ДТБДЦГ18К6 и разбавителя октанола-1 и нитробензола (образцы II.1 и II.2 соответственно)

Состав исходного раствора	№ образца	Параметры сорбции		
		K_p , мл/г	Γ , ммоль/г	R , %
1,0 моль/л HCl	II.1	5,14	0,0007	4,89
	II.2	4,72	0,0006	4,51
0,8 моль/л NH ₄ SCN + 1,0 моль/л HCl	II.1	240	0,0088	70,6
	II.2	1770	0,0118	94,2
0,8 моль/л NH ₄ SCN	II.1	290	0,0096	74,5
	II.2	1810	0,0122	94,7

Установлено, что в солянокислых средах сорбция кобальта импрегнированными сорбентами практически не происходит. В присутствии

тиоцианат-ионов сорбция Со значительно возрастает в широком диапазоне рН от 1 до 7 (рис. 4). Для извлечения кобальта наиболее эффективным является сорбент II.2, содержащий в качестве разбавителя нитробензол.

Для определения оптимальной концентрации тиоцианат-иона SCN^- в растворе проводили сорбцию Со с использованием сорбентов, полученных импрегнированием носителей LPS-500 и ГС раствором ДТБДБ18К6 в октаноле-1 (образцы III.3 и III.4 соответственно) из растворов с различной концентрацией NH_4SCN , $\text{pH} = 2$ (рис. 7).

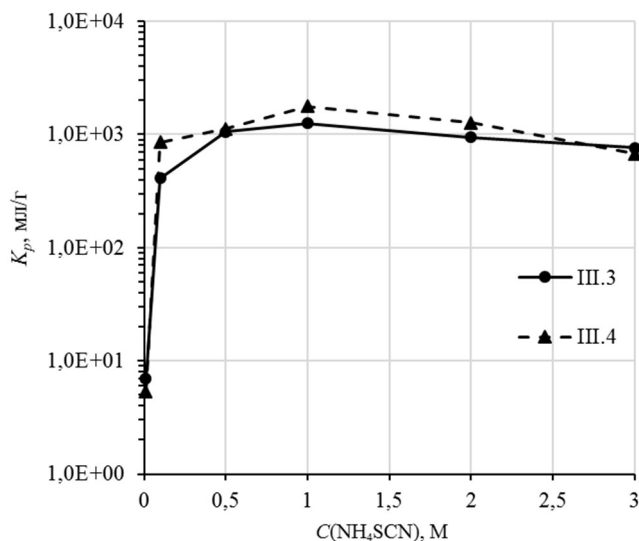
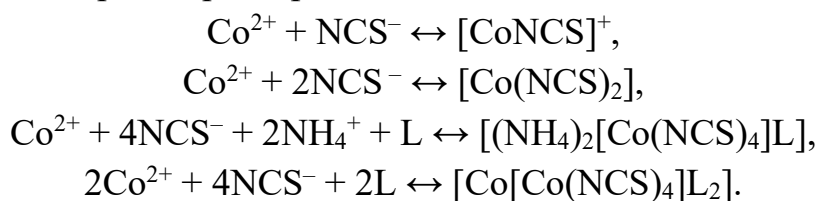


Рис. 7 Зависимость коэффициента распределения кобальта от концентрации NH_4SCN в растворе на образцах III.3 и III.4

Показано, что оптимальной концентрацией тиоцианат-ионов SCN^- в растворе является 1 моль/л независимо от типа используемого носителя.

Полученные результаты хорошо согласуются с механизмом экстракции кобальта из тиоцианатных растворов открытоцепочечными аналогами краун-эфиров. Данный механизм заключается в образовании комплексов тиоцианатов кобальта (II) в водных растворах с различными лигандами:



Изотерма сорбции. Для построения изотермы сорбции сорбентом III.3 проводили извлечение кобальта из раствора тиоцианата аммония 1 моль/л, $\text{pH} = 2$ при различной концентрации Со в растворе (рис. 8). Как видно из представленной изотермы, максимальная емкость сорбента достигается при равновесной концентрации кобальта в водном растворе более 50 мг/л.

При линеаризации экспериментальных данных по уравнению Ленгмюра в координатах $C/\Gamma - C$ (рис. 9) получена прямолинейная зависимость с коэффициентом корреляции более 0,999. При обработке данных методом наименьших квадратов были определены значение максимальной емкости сорбента 9,80 мг/г (0,166 ммоль/г) и значение константы абсорбции равное 0,454 л/г.

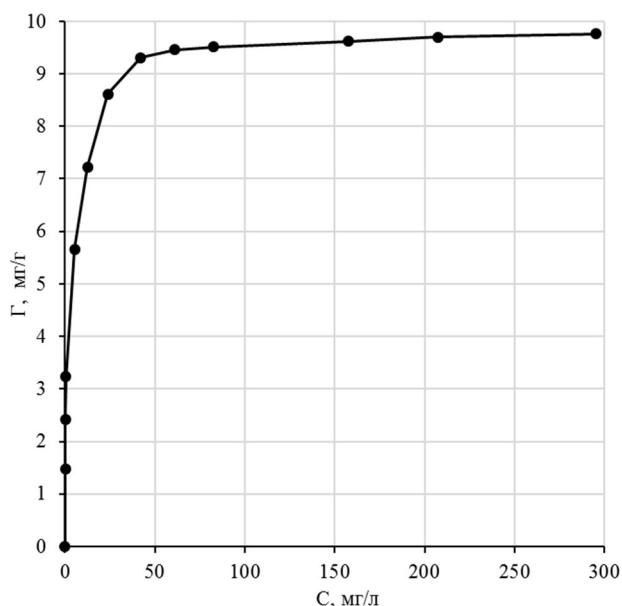


Рис. 8 Изотерма сорбции кобальта сорбентом III.3

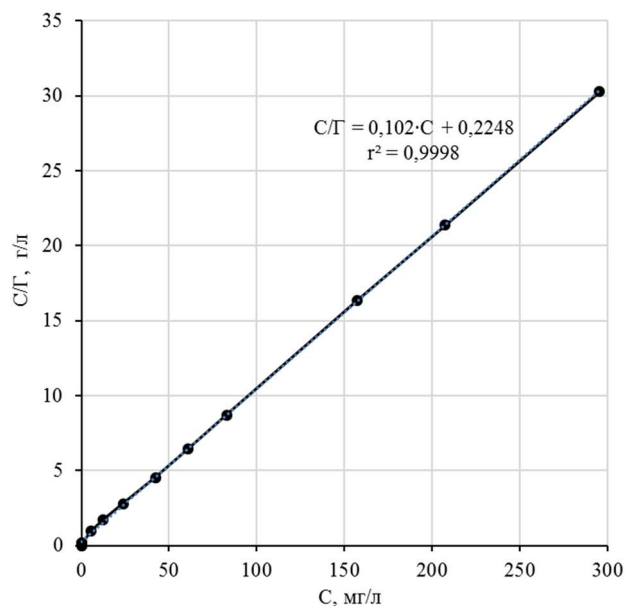


Рис. 9 Линеаризованная изотерма сорбции Со по уравнению Ленгмюра

Кинетика сорбции. Изучение кинетики сорбции кобальта проводили из растворов с концентрацией кобальта 8 мг/л и концентрацией тиоцианата аммония 1 моль/л, рН = 2 сорбентом на основе ДТБДБ18К6 (образец III.3) (рис. 10). Установлено, что более 85 % кобальта извлекается за 1 мин. Сорбционное равновесие достигается спустя 10 мин ($R = 98,7\%$).

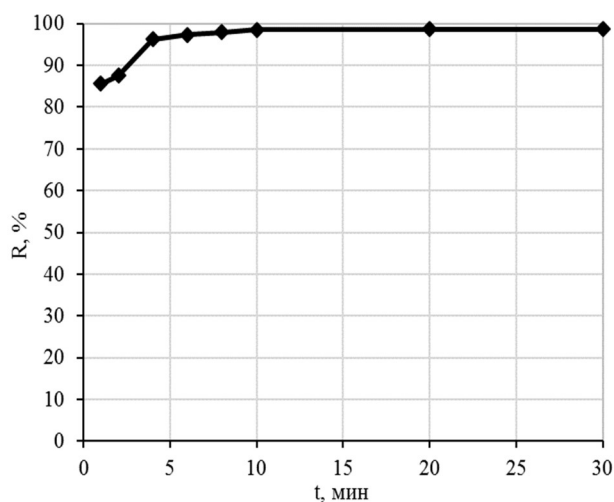


Рис. 10 Зависимость степени извлечения кобальта от времени сорбции сорбентом III.3

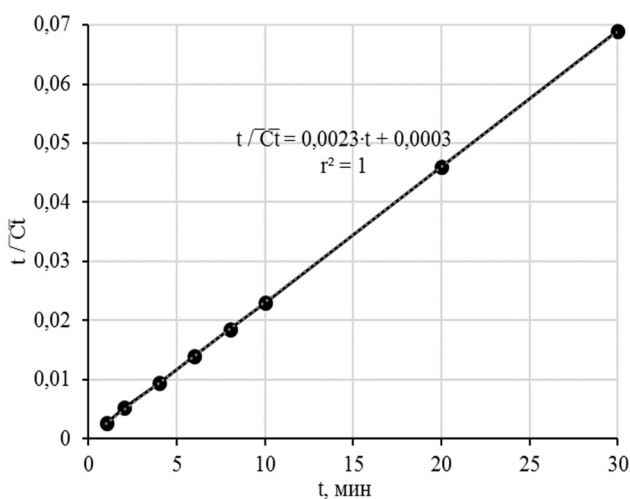


Рис. 11 Кинетическая кривая модели псевдовторого порядка

Полученные экспериментальные данные можно описать с помощью кинетической модели псевдовторого порядка:

$$\frac{t}{\bar{C}_t} = \frac{1}{k_2 \bar{C}_e^2} + \frac{t}{\bar{C}_e}.$$

Зависимость в координатах $\frac{t}{\bar{C}_t} = f(t)$ сорбции кобальта сорбентом III.3,

приведенная на рис. 11, показывает, что полученные экспериментальные данные хорошо описываются кинетической моделью псевдвторого порядка ($r^2 = 1$). Таким образом, кинетика процесса сорбции в целом контролируется хемосорбцией.

Десорбция кобальта. Для определения возможности десорбции кобальта импрегнированные сорбенты после сорбции кобальта обрабатывали водой и растворами соляной и азотной кислот различной концентрации. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Степень десорбции кобальта (R_d) при обработке импрегнированных сорбентов водой и растворами кислот различной концентрации

№ образца	Значение R_d , %				
	H ₂ O	0,1 моль/л HCl	0,1 моль/л HNO ₃	1 моль/л HCl	1 моль/л HNO ₃
I.1	83,8	83,6	84,3	85,1	84,9
I.2	77,7	73,7	73,2	74,8	72,5
II.1	62,4	54,7	100	100	100
II.2	24,3	64,3	49,9	52,4	100

Как видно из табл. 5, при обработке сорбентов на основе ДТБДБ18К6 (образцы I.1 и I.2) степень десорбции не превышает 85 % даже при использовании 1 моль/л растворов кислот. Для сорбента на основе ДТБДЦГ18К6 и октанола-1 (образец II.1) наблюдается полное элюирование поглощенного кобальта при использовании растворов 0,1 моль/л HNO₃, 1 моль/л HCl и 1 моль/л HNO₃. Для сорбента на основе ДТБДЦГ18К6 и нитробензола (образец II.2) десорбция кобальта происходит труднее и полное элюирование достигается только при использовании 1 моль/л HNO₃.

Кинетика десорбции кобальта. При исследовании кинетики десорбции из образца III.3 установлено, что более 80 % кобальта десорбируется азотной кислотой с концентрацией 1 моль/л за 0,5 ч. Полное извлечение кобальта происходит за 8 ч (рис. 12).

Селективность сорбции. Изучение селективности сорбции проводили из растворов с концентрацией каждого металла (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}) 10 мг/л и концентрацией тиоцианата аммония 1 моль/л при pH 2 сорбентом III.3. Полученные результаты представлены в табл. 6.

Установлено, что сорбент III.3 на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1 проявляет высокую селективность по отношению к кобальту в присутствии щелочных, щелочноземельных металлов и ряда d- и p-элементов.

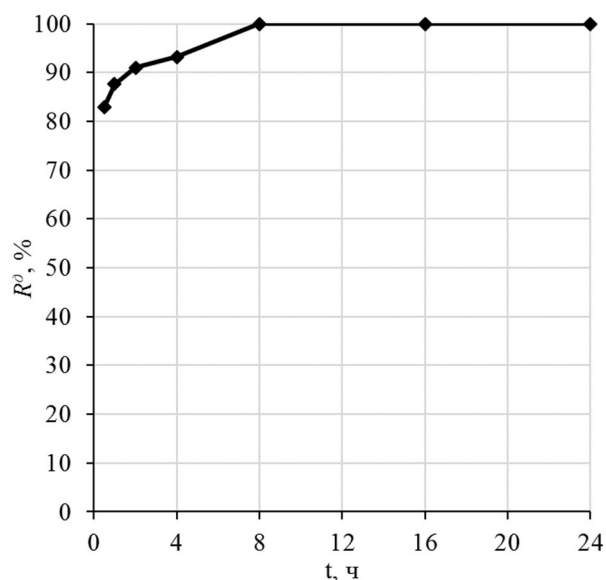


Рис. 12 Зависимость степени десорбции кобальта от времени

Таблица 6

Значения коэффициентов распределения (K_p), степени извлечения (R) кобальта и коэффициентов разделения пар Co/Me ($\beta_{\text{Co/Me}}$) при сорбции на сорбенте на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1 (образец III.3)

Металлы		K_p , мл/г	R , %	$\beta_{\text{Co/Me}}$
щелочные металлы	Li	2,50	2,44	6170
	Na	2,67	2,60	5780
	K	31,9	24,2	484
	Rb	< 1	< 1	> 10^4
	Cs	14,1	12,4	1090
щелочноземельные металлы	Mg	< 1	< 1	> 10^4
	Ca	< 1	< 1	> 10^4
	Sr	5,93	5,60	2600
	Ba	< 1	< 1	> 10^4
p-элементы	Al	7,85	7,28	1970
	Pb	23,8	19,2	648
d-элементы	Mn	< 1	< 1	> 10^4
	Co	15400	99,4	-
	Ni	7,84	7,27	1970
	Ag	4,78	4,57	3230
	Cd	28,4	22,1	543

Исследование сорбции кобальта в динамических условиях

Для исследования сорбции кобальта в динамических условиях использовали колонку диаметром 1 см, заполненную сорбентом III.3 на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1. Масса сорбента в колонке – 1,2 г, высота слоя сорбента – 3 см, объем сорбента – 2,3 мл. Через подготовленный сорбент пропускали исследуемый раствор с концентрацией кобальта 20 мг/л и концентрацией тиоцианата аммония 1 моль/л.

Полученные результаты представлены на рис. 13. Установлено, что проскок происходит после пропускания 100 мл (43 колоночных объемов) раствора, а выравнивание концентрации кобальта на входе и выходе из колонки – после пропускания 600 мл раствора. Полученные при обработке выходной кривой значения динамической обменной емкости (ДОЕ) и полной динамической емкости (ПДОЕ) по Со составили 1,72 мг/г и 10,3 мг/г соответственно.

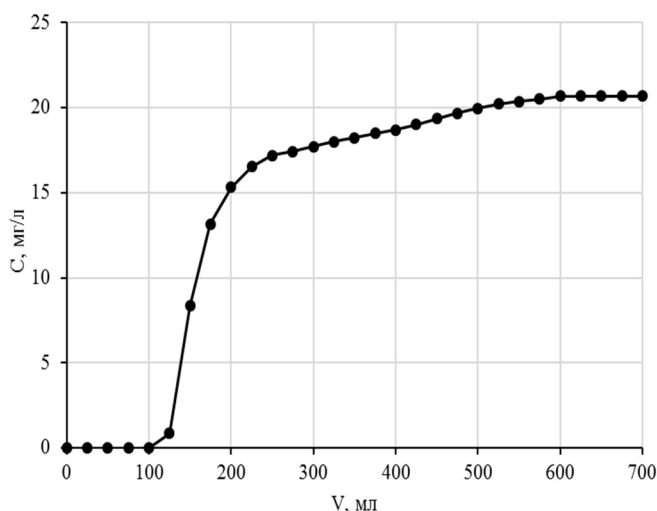


Рис. 13 Выходная кривая сорбции Со сорбентом III.3

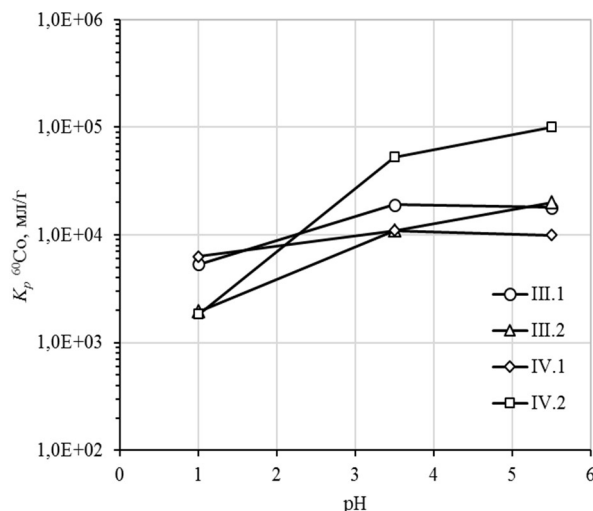


Рис. 14 Зависимость K_p ^{60}Co на различных сорбентах от pH раствора 1 моль/л NH_4CNS

Сорбция микроколичеств ^{60}Co

Сорбцию микроколичеств радионуклида ^{60}Co ($\sim 10^5$ Бк/л) на импрегнированных сорбентах проводили из раствора тиоцианата аммония с концентрацией 1 моль/л при pH 1,0; 3,5 и 5,5. Полученные результаты приведены на рис. 14.

Представленные результаты показывают, что на всех образцах сорбентов, полученных при использовании в качестве разбавителя октанола-1 и нитробензола, происходит эффективная сорбция ^{60}Co во всем изученном диапазоне pH. В большинстве случаев значения K_p ^{60}Co увеличиваются при повышении pH раствора тиоцианата аммония и достигают максимальных

величин в нейтральных средах. Сорбенты на основе спирта-теломера, как и в случае сорбции макроколичеств кобальта оказались малоэффективными для извлечения ^{60}Co .

Тип краун-эфира и разбавителя (октанол-1 или нитробензол) в изученных условиях относительно мало влияют на сорбцию микроколичеств ^{60}Co . Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{60}Co в нейтральных и слабокислых средах обладает образец на основе ДТБДЦГ18К6 и нитробензола значение K_p ^{60}Co на котором при pH 5,5 превышает 10^5 мл/г.

Испытание сорбента на природных объектах

Испытание сорбента для определения концентрации ионов кобальта в речной воде. Для определения содержания кобальта в реальном природном объекте была отобрана проба воды поверхностного водоема на водозаборе р. Черной, с. Штурмовое (Республика Крым).

Концентрацию кобальта в воде определяли методом добавок. В пробу воды добавляли тиоцианат аммония до концентрации 1 моль/л, подкисляли соляной кислотой до pH = 2 и добавляли раствор соли кобальта в количестве 20 мг/л по металлу. Через колонку диаметром 1 см, заполненную 1,2 г сорбента на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1 (образец III.3), пропускали 100 мл подготовленной пробы до момента проскока, установленного при исследовании динамики сорбции. Степень сорбции по данным анализа фильтрата после колонки составила 100 %. Затем проводили десорбцию кобальта из сорбента путем пропускания раствора 1 моль/л азотной кислоты. Результаты анализа фракций десорбата на содержание Co показали, что весь Co полностью десорбируется при пропускании 50 мл 1 моль/л раствора азотной кислоты.

Всего было проведено 20 параллельных опытов. Для оценки воспроизводимости полученных результатов рассчитывали следующие статистические показатели: среднее арифметическое ($\bar{X}$), дисперсию (S^2), стандартное отклонение (S), относительное стандартное отклонение (S_r), стандартное отклонение среднего результата ($S_{\bar{X}}$) и доверительный интервал ($\Delta\bar{X}$) (табл. 7).

Таблица 7

Результаты оценки на воспроизводимость с помощью статистической обработки

$\bar{X}$	S^2	S	S_r	$S_{\bar{X}}$	$\Delta\bar{X}$
0,075	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,049	$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,002

Результаты анализа статистической обработки результатов показали, что концентрация кобальта в реке Черной составляет $0,075 \pm 0,002$ мг/л. Аналогичная методика может быть использована для определения удельной активности радионуклида ^{60}Co в объектах окружающей среды.

На основании полученных результатов была разработана методика определения концентрации ионов кобальта и удельной активности радионуклидов Co в водных объектах окружающей среды (сточных и природных водах) с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1.

Испытание сорбента для радиоаналитического определения радионуклида ^{60}Co в сточных водах. В качестве объекта испытаний была выбрана сточная вода радиохимического корпуса ИФХЭ РАН. Химический состав воды: общая жесткость – 4,8 мг-экв/л, ХПК – 70 мгО/л, общее солесодержание – 0,52 г/л, рН – 7,9. Суммарная альфа- и бета-активность – 3 ± 1 и 12 ± 3 Бк/л соответственно.

Для проверки возможности определения ^{60}Co на фоне преобладающих количеств посторонних гамма-излучающих радионуклидов перед началом испытаний в сточную воду дополнительно вносили индикаторные количества радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{152}Eu . После внесения радионуклидов пробу перемешивали и выдерживали в течение 5 суток для установления равновесия между активными и неактивными компонентами раствора. Непосредственно перед началом испытаний в пробу добавляли в сухом виде тиоцианат аммония в количестве 76 г/л (1 моль/л), перемешивали и выдерживали пробу в течение не менее 12 ч.

Радиоаналитическое определение ^{60}Co проводили в соответствии с разработанной методикой с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ДТБДБ18К6 и октанола-1 (образец III.3).

Полученные результаты по распределению радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{152}Eu на каждой стадии приведены в табл. 8. Установлено, что при радиоаналитическом определении ^{60}Co достигается его практически количественный выход в конечный десорбат.

На рис. 15 а приведен радионуклидный состав исходного раствора и десорбата, из которого видно, что в процессе определения происходит отделение ^{60}Co от преобладающих количеств ^{137}Cs и ^{152}Eu . Определение активности ^{60}Co в десорбате приведенного состава не представляет никаких затруднений.

Таблица 8

Распределение радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{152}Eu при радиоаналитическом определении (первое определение)

Стадия процесса	Объем пробы, мл	Содержание радионуклида в пробе, Бк (% от исходного количества)		
		^{60}Co	^{137}Cs	^{152}Eu
Исходный раствор	100	232 (100)	805 (100)	529 (100)
Фильтрат после сорбента	100	<7 (<3,0)*	634 (78,8)	287 (54,2)
Промывка сорбента	50	<1 (<0,4)*	39 (4,8)	20 (3,8)
Десорбат	50	218 (94,0)	119 (14,8)	212 (40,1)

*Погрешность измерения более 50 %.

Для определения возможности концентрирования пробы было проведено второе определение по описанной выше методике, с тем отличием, что через сорбент пропускали 1000 мл исходного раствора, т.е. в 10 раз больше, чем в первом случае. Полученные результаты приведены в табл. 9.

Таблица 9

Распределение радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs и ^{152}Eu при радиоаналитическом определении (второе определение)

Стадия процесса	Объем пробы, мл	Содержание радионуклида в пробе, Бк (% от исходного количества)		
		^{60}Co	^{137}Cs	^{152}Eu
Исходный раствор	1000	140 (100)	9350 (100)	6720 (100)
Фильтрат после сорбента	1000	<10 (<7,0)*	9190 (98,3)	5910 (87,9)
Промывка сорбента	50	<1 (<0,7)*	55 (0,6)	52 (0,8)
Десорбат	50	129 (92,1)	11 (0,12)	264 (3,9)

*Погрешность измерения более 50 %.

Представленные в табл. 9 результаты показывают, что разработанная методика позволяет не только проводить количественное извлечение ^{60}Co в азотнокислый десорбат, но и проводить концентрирование пробы, по крайней мере, в 20 раз.

Радионуклидный состав десорбата (рис. 15 б) позволяет проводить измерение активности ^{60}Co с невысокой (не более 10 % отн.) погрешностью.

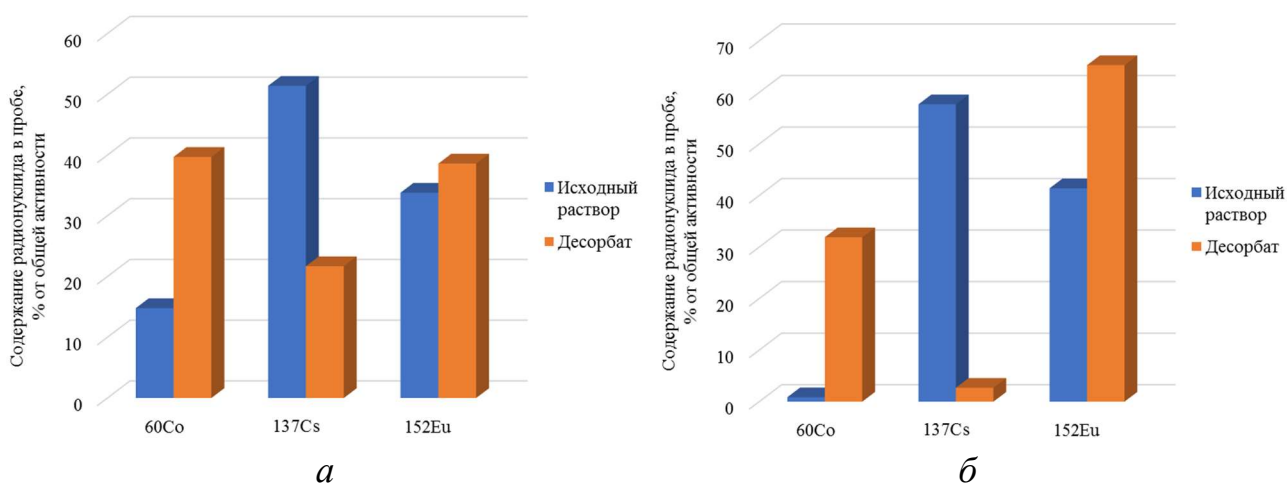


Рис. 15 Радионуклидный состав исходного раствора и десорбата: первое (а) и второе (б) определение

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд сорбентов импрегнированного типа на основе различных краун-эфиров, предназначенных для селективного извлечения кобальта. Изучено влияние типа краун-эфира, носителя и разбавителя, а также условий синтеза на сорбционные характеристики сорбентов.

2. Показано, что сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 и октанола-1 обладают высокими сорбционными и кинетическими характеристиками при извлечении кобальта из тиоцианатных растворов в широком диапазоне pH от 1 до 7, а также высокой селективностью по отношению к кобальту в присутствии щелочных, щелочноземельных металлов, а также ряда р- и d-элементов.

3. Сорбенты на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 являются наиболее эффективными для сорбции радионуклида ^{60}Co из тиоцианатных растворов в диапазоне pH от 1 до 5,5.

4. Разработана методика определения концентрации ионов кобальта и удельной активности радионуклидов Co в водных объектах окружающей среды (сточных и природных водах) с использованием сорбента импрегнированного типа на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6. Разработанная методика позволяет проводить селективное количественное извлечение ^{60}Co на фоне преобладающих количеств посторонних радионуклидов ^{137}Cs и ^{152}Eu с одновременным концентрированием пробы не менее, чем в 20 раз.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Маник (Янковская) В.С. Особенности атомно-абсорбционного определения кобальта с использованием пламенной и электротермической атомизации / В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2012. – Т. 25 (64). – №1. – С. 294–299.
2. Маник (Янковская) В.С. Сорбция кобальта краун-эфирами, иммобилизованными в полимерной матрице / В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // Сборник научных трудов СНУЯЭиП. – 2013. – № 1 (45). – С. 156–162.
3. Маник (Янковская) В.С. Изучение селективности извлечения металлов сорбентом на основе дибензо-18-краун-6 в щелочной среде / В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий, О.А. Коптева, А.В. Штефан, А.Ю. Ляпунов // Сборник научных трудов СНУЯЭиП. – 2014. – № 2 (50). – С. 159–162.
4. Маник (Янковская) В.С. Влияние высаливающих добавок на извлечение кобальта сорбентами, модифицированными краун-эфирами / В.С. Маник (Янковская), А.В. Штефан, И.И. Довгий // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – 2014. – № 8, ч. 5. – С. 24–25.
5. Yankovskaya V.S. Separation of cobalt from thiocyanate solutions by crown ether-based impregnated sorbents / V.S. Yankovskaya, I.I. Dovhyi, V.V. Milyutin, N.A. Nekrasova, N.A. Bezhin, A.Yu. Lyapunov // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – Vol. 314. – No. 1. – P. 119–125. DOI: 10.1007/s10967-017-5354-3.
6. Янковская В.С. Определение кобальта в объектах окружающей среды с использованием сорбента на основе ди-*трет*-бутилдибензо-18-краун-6 / В.С. Янковская, И.И. Довгий, Н.А. Бежин // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Серия: Биология, химия. – 2018. – Т. 4 (70), № 1. – С. 224–232.

Тезисы докладов

1. Маник (Янковская) В.С. Особенности атомно-абсорбционного определения кобальта с использованием пламенной и электротермической атомизации / В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий, А.В. Штефан // Материалы VIII Международной научно-технической конференций «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2012». 23–27 апреля 2012. Севастополь. – С. 215–217.

2. Маник (Янковская) В.С. Извлечение кобальта сорбентами на основе краун-эфиров / В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий, А.Ю. Ляпунов // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Актуальные вопросы биологической физики и химии БФФХ – 2013». 22–26 апреля 2013. Севастополь. – С. 163.

3. Довгий И.И. Получение сорбентов на основе краун-эфиров для селективного извлечения радионуклидов / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, Л.В. Губа, В.С. Маник (Янковская), А.Ю. Ляпунов // Материалы международной конференции «Химическая безопасность: проблемы и решения». 4–7 июня 2013. Севастополь. – С. 39.

4. Dovgyu I.I. Sorption of radionuclides by the crown ethers immobilized in a polymer matrix / I.I. Dovgyu, N.A. Bezgin, L.V. Guba, V.S. Manik (Yankovskaya), A.Yu. Lyapunov // Book of abstracts I International conference on dosimetry and its applications. 23–28 June 2013. Prague. – P. 182.

5. Штефан А.В. Особенности сорбции кобальта сорбентами, модифицированными краун-эфирами / А.В. Штефан, В.С. Маник (Янковская), И.И. Довгий // Материалы Всеукраинской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности». 23 мая 2014 г. Севастополь. – С. 65.

6. Маник (Янковская) В.С. Особенности извлечения кобальта сорбентами, модифицированными краун-эфирами / В.С. Маник (Янковская), А.В. Штефан, И.И. Довгий // Материалы I Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение». 20-24 октября 2014. Томск. – С. 52–53.

7. Довгий И.И. Извлечение стронция, цезия, кобальта сорбентами на основе краун-эфиров / И.И. Довгий, Н.А. Бежин, Л.В. Губа, В.С. Маник (Янковская), А.Ю. Ляпунов // Тезисы VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия – 2015». 28 сентября – 2 октября 2015. Железногорск. – С. 401.

8. Янковская В.С. Извлечение кобальта сорбентами на основе ди-*трет*-бутилдициклогексил-18-краун-6 / В.С. Янковская, А.Ю. Ляпунов, И.И. Довгий // Материалы II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение». 19–23 октября 2015. Томск. – С. 60.

9. Янковская В.С. Извлечение кобальта сорбентами на основе краун-эфиров из роданидных растворов / В.С. Янковская, А.Ю. Ляпунов, И.И. Довгий // Материалы III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение». 19–23 сентября 2016. Томск. – С. 57.

10. Dovhyi I.I. Novel Impregnated Type Resins on the Base of Crown Ethers for Selective Sorption of Strontium, Lead(II), Cobalt(II), Cesium and Aurum(III) / I.I. Dovhyi, N.A. Bezhin, A.A. Vydyshe, L.V. Guba, V.S. Yankovskaya // Материалы X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев – 2017». 4–7 апреля 2017. Санкт-Петербург. – С. 506.

11. Янковская В.С. Извлечение микроколичеств ^{60}Co сорбентами на основе краун-эфиров из роданидных растворов / В.С. Янковская, И.И. Довгий, В.В. Милютин, Н.А. Некрасова // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез». 21–27 мая 2017. Туапсе. – С. 155.

12. Довгий И.И., Бежин Н.А., Баулин В.Е., Выдыш А.А., Губа Л.В., Милютин В.В., Янковская В.С., Цивадзе А.Ю. Новые сорбенты импрегнированного типа на основе краун-эфиров для селективного извлечения стронция, свинца(II), кобальта(II), цезия и золота(III) // Сборник статей по материалам научно-практической конференции с международным участием «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017». 11–15 сентября 2017. Севастополь. – С. 393–394.