

Sorption Preconcentration of Eu(III) Ions from CsI Solutions by Silica Gel Impregnated with 5,11,17,23-tetrakis(diisopropoxyphosphorylmethyl)25,26,27,28-tetrahydroxythiacalix[4]arene

M.S. Lukashova^{1*}, S.G. Kharchenko³, K.N. Belikov^{1,2}, E.Yu. Bryleva¹, N.N. Grebenyuk¹, I.B. Shcherbakov¹, V.I. Kalchenko³

¹ State Scientific Institution "Institute of Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, Lenin ave., 60, 61001, Kharkiv, Ukraine; *e-mail: lukashova@isc.kharkov.com

² Department of Inorganic Chemistry, V.N. Karazin Kharkiv National University, Svobody sq. 4, 61122, Kharkiv, Ukraine

³ Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Murmanska str., 5, 02660, Kyiv, Ukraine

Received: June 29, 2015; Accepted: September 22, 2015

A novel selective sorption material allowing 99% Eu(III) recovery from CsI solutions was obtained by non-covalent immobilization of 5,11,17,23-tetrakis(diisopropoxyphosphorylmethyl)25,26,27,28-tetrahydroxythiacalix[4]arene on silanized silica gel surface. According to the elemental analysis, the material contains 10 wt.% of thiacalixarene; specific surface area of the material under study is ~300 m²/g. The maximum recovery rate of Eu(III) ions is achieved within the pH range of 5.5–6.5 with the contact time of 24 h and is practically independent of CsI concentration in solution. The Eu(III) ions distribution coefficient reached 14.6 L/g. It was found that quantitative desorption of Eu(III) ions from the sorbent surface was ensured by using 1.5 M HNO₃ solution as an eluent. The sorption preconcentration procedure followed by ICP-OES determination of Eu(III) in CsI single crystals and CsI raw material within the Eu(III) concentration range of 5·10⁻⁷-1·10⁻⁵ wt.% with the relative standard deviation as low as 5% was developed.

Keywords: CsI, Eu(III), thiacalix[4]arene sorption, atomic emission spectrometry, silica gel

Сорбционное извлечение ионов Eu(III) из растворов CsI силикагелем, импрегнированным 5,11,17,23-тетракис-(диизопропоксифосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]ареном

М.С. Лукашова^{1*}, С.Г. Харченко³, К.Н. Беликов^{1,2}, Е.Ю. Брылева¹, Н.Н. Гребенюк¹, И.Б.-Х.Щербаков¹, В.И. Кальченко³

¹ ГНУ НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, 61178, Украина, г. Харьков, пр. Ленина 60; *e-mail: lukashova@isc.kharkov.com

² Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61000, Украина, г. Харьков, пл. Свободы 4

³ Институт органической химии НАН Украины, 02660, г. Киев ул. Мурманская, 5

Поступила: 29 июня 2015 г; Принята: 22 сентября 2015 г

Методом нековалентного закрепления на поверхности силанизированного силикагеля 5,11,17,23-тетракис-(диизопропоксифосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]арена получен сорбционный материал, позволяющий селективно извлекать до 99% ионов Eu(III) из растворов CsI. По данным элементного анализа материал содержит 10 мас.% тиакаликсарена; удельная площадь поверхности составляет ~300 м²/г. Максимальная степень извлечения ионов Eu(III) достигается в диапазоне pH 5.5-6.5 при времени сорбции 24 часа и практически не зависит от концентрации CsI в растворах. Коэффициент распределения ионов Eu(III) составлял 14.6 л/г. Установлено, что количественная десорбция ионов Eu(III) с поверхности сорбента обеспечивается при использовании в качестве элюента 1.5М раствора HNO₃. Разработана методика сорбционного концентрирования и последующего определения европия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой в монокристаллах иодида цезия и сырье для их производства в диапазоне концентраций от 5·10⁻⁷ до 1·10⁻⁵ мас.% с относительным стандартным отклонением не более 5%.

Ключевые слова: CsI, Eu(III), тиакаликс[4]арен, сорбция, атомно-эмиссионная спектрометрия, силикагель

Монокристаллы галогенидов щелочных металлов активно применяются в сцинтилляционной технике и физике высоких энергий. Одним из наиболее востребованных материалов для детектирования частиц является монокристаллический иодид цезия (CsI), который характеризуется высоким световыходом и хорошими кинетическими характеристиками люминесценции [1–3]. Достаточно новым направлением в этой области является легирование кристаллов европием. Исследования показали, что оптические характеристики монокристаллов CsI:Eu существенно зависят от концентрации и характера распределения европия [1, 2, 4].

Надежное определение содержания легирующей добавки является чрезвычайно важным этапом производства и изучения свойств сцинтилляционных материалов, так как фактическая концентрация допанта в кристалле может на несколько порядков отличаться от его количества, введенного в шихту. Кроме того, современные требования к сцинтилляционным материалам предполагают использование в их производстве только высокочистых веществ и высокоэффективных способов переработки сырья [5–6], в связи с чем возникает необходимость контроля содержания примесей в исходном сырье, в частности, европия в CsI.

Для решения этой задачи необходимы высокочувствительные методы анализа, которые способны обеспечить нижнюю границу определяемых содержаний на уровне $<10^{-5}$ мас.%. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) обладает всеми характеристиками, необходимыми для исследования состава функциональных материалов. Безусловными преимуществами этого метода являются низкие пределы обнаружения, высокая воспроизводимость результатов и широкий диапазон определяемых концентраций. Тем не менее, использование АЭС-ИСП для анализа концентрированных растворов иодида цезия осложнено матричными эффектами, связанными с высоким солевым фоном анализируемых растворов и влиянием легкоионизируемых атомов цезия.

При определении низких концентраций европия в CsI решением этой проблемы может стать предварительное сорбционное концентрирование аналита. В литературе описаны разнообразные сорбционные материалы, используемые для извлечения ионов Eu(III) из водных растворов. Например, сорбенты на основе оксида алюминия [7], магнитных частиц Fe_2O_3 и Fe_3O_4 [8, 9], сульфидов меди [10], природных и синтетических цеолитов [11]. Однако, вышеуказанные материалы в данном случае неприменимы, т.к. не являются селективными относительно ионов европия.

Одним из путей повышения селективности

сорбционных материалов является модификация их поверхности различными функциональными группами и соединениями [9–11]. Работа [15] дала толчок исследованиям сорбции и экстракции ионов редкоземельных металлов из водных растворов при помощи каликсаренов. Последующие работы [13–16] показали эффективность использования фосфорилированных каликс[*n*]-аренов при экстракции лантаноидов и актиноидов. Закономерным их продолжением стало изучение возможностей использования каликсаренов с фосфорильными заместителями в качестве модификаторов поверхности сорбционных материалов. Было показано, что каликсарены, которые являются эффективными экстрагентами ионов металлов, можно успешно применить в качестве модификаторов поверхности сорбционных материалов на основе силикагелей и активированных углей [20]. В статьях [21, 22] была продемонстрирована возможность создания полимерного ионообменника, модифицированного изобутил-тиакаликс[4]-ареном. Однако данный материал наряду с ионами лантаноидов [21, 22] извлекает катионы щелочных (Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+) и тяжелых металлов (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+}) [23].

В нашей предыдущей работе [24] проведено изучение сорбционных свойств твердофазных экстрагентов, полученных импрегнированием поверхности силикагелей (тиа)каликс[4]аренами с фосфиноксидными и фосфорильными группировками на верхнем ободке. Наилучшие характеристики показал материал, модифицированный (тиа)каликс[4]ареном с фосфорильными заместителями на верхнем ободке. Катионы и анионы, присутствующие в природных водах, не мешали селективному извлечению ионов Eu(III). Также нами было выполнено подробное исследование процесса сорбции ионов Eu(III) на поверхности смолы Меррифильда, модифицированной фосфорилированными тиакаликс[4]аренами [25]. Показано, что наилучшей селективностью и сорбционной ёмкостью характеризуются материалы, полученные при помощи модифицирования поверхности носителя 5,11,17,23-тетракис-(диизопропокси фосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]-ареном.

Целью настоящей работы является исследование возможности применения сорбционного материала на основе силанизированного силикагеля, импрегнированного 5,11,17,23-тетракис-(диизопропокси фосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]ареном, для селективного извлечения ионов Eu(III) из растворов CsI с последующим определением европия методом АЭС-ИСП.

Материалы и методики исследований

В работе использовали 25 %-ный водный раствор аммиака, х.ч.; азотную кислоту, о.с.ч.; соляную кислоту, о.с.ч.; уротропин фарм., Тритон X-100 (Merck KGaA, Германия), Csl о.с.ч.; аскорбиновую кислоту фарм.; теноилтрифторацетон, ч.д.а.; о-фенантролин, ч.д.а.; лимонную кислоту, х.ч.; гексацианоферат(III) калия, х.ч., трилон Б, ч.д.а., этанол 96%, фарм., силикагель 60 ($S_{уд} = 500 \pm 50 \text{ м}^2/\text{г}$, РОСС, Бельгия); 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан (Merck, Германия); толуол, х.ч.; хлороформ, фарм. Раствор Eu(III) готовили растворением оксида европия (Merck, Германия) в азотной кислоте.

В качестве основы для сорбционного материала использовали силианизированный силикагель (СС). Поверхность СС модифицировали 5,11,17,23-тетракис-(диизопропоксифосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокси-тиакаликс[4]ареном (конформация конус, схема 1, 1.4). 5,11,17,23-тетракис-(диизопропоксифосфорилметил)-25,26,27,28-тетрагидрокси-тиакаликс[4]арен (конформация конус) получали по схеме 1. *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен 1.1 получали конденсацией *n*-трет-бутилфенола с элементарной серой в присутствии гидроксида натрия [26]. Тиакаликс[4]арен 1.2 с выходом 80% получали де-трет-бутилизацией *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена 1.1 в толуоле с избытком AlCl_3

(схема 1, b) [27]. Тетрахлорметилирование тиакаликс[4]арена 1.2 с метилхлорметилловым эфиром в хлороформе в присутствии SnCl_4 при комнатной температуре приводит к образованию тетрахлорметилтиакаликс[4]арена 1.3 с выходом 90%. Тиакаликс[4]арен 1.4 был получен по реакции Арбузова взаимодействием тетрахлорметилтиакаликс[4]арена 1.3 с соответствующими триалкилфосфитами (выход 90%) [27]. Состав и строение тиакаликс[4]аренов 1.1-1.3, 1.4 устанавливали методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

Силианизацию силикагеля проводили по следующей методике: 100 г силикагеля кипятили при перемешивании в смеси 200 мл абсолютного толуола и 40 мл 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана до прекращения выделения аммиака. После охлаждения до комнатной температуры силикагель фильтровали, промывали толуолом. Модифицированный силикагель высушивали на воздухе, а затем в вакууме при $80 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Иммобилизацию каликсаренов на поверхности $\text{SiO}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ проводили по следующей схеме: навеску тиакаликс[4]арена, взятую с точностью до 0.0004 г, растворяли в 10 мл хлороформа, полученный раствор приливали к точной навеске $\text{SiO}_2\text{Si}(\text{Me})_3$ и высушивали при постоянном перемешивании на воздухе при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Концентрация лиганда в полученном сорбенте составила 10% по массе.

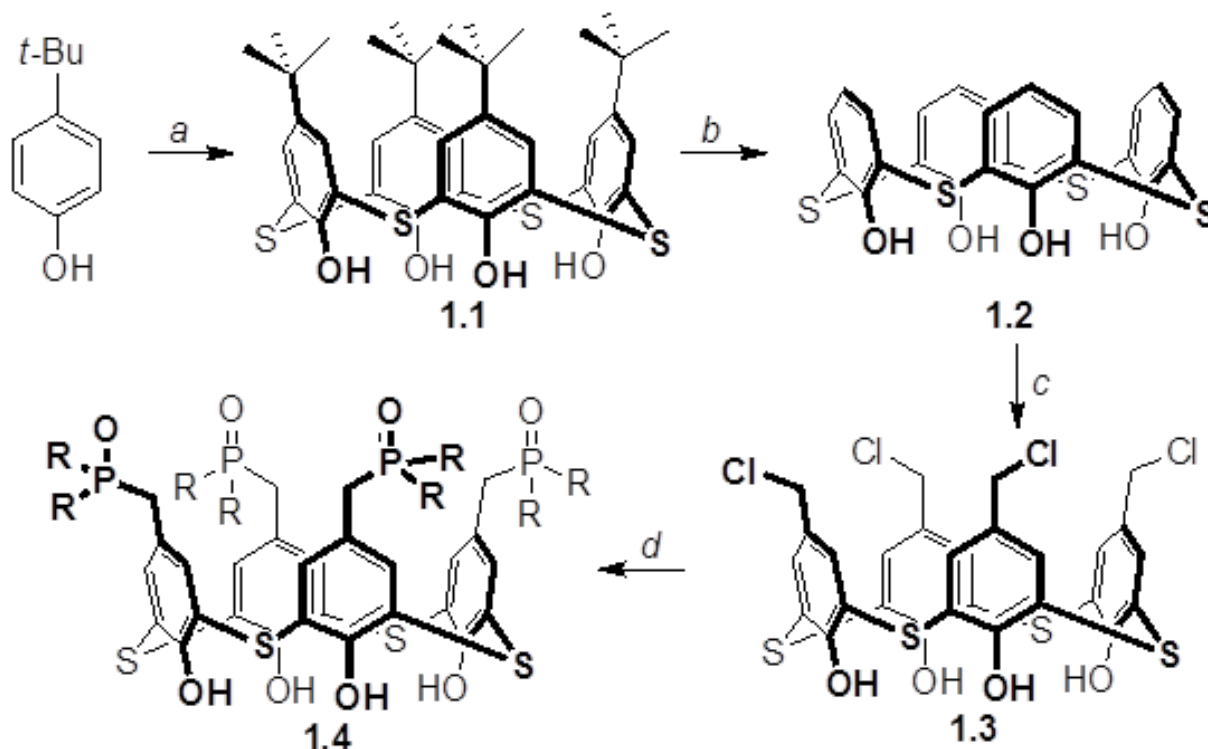


Схема 1. a: S₈, MeO(CH₂CH₂O)₄Me, NaOH; b: AlCl₃, PhOH, толуол; c: ClCH₂OCH₃, SnCl₄, CHCl₃; d: iPrOPR. 1.4 – R= O-iPr.

Исследование условий сорбции ионов Eu(III) в статическом режиме проводили из растворов CsI с добавками европия. Концентрацию CsI изменяли в диапазоне от 50 до 430 г/л (насыщенный раствор). Объем раствора для сорбции составлял 50 мл, масса навески сорбентов 0.05-0.25 г, время сорбции – от 2 до 48 часов. Эксперименты проводили при температуре 25 °С. По истечении времени сорбции растворы фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента».

Коэффициенты распределения (D , л/г) для ионов Eu(III) и Cs(I) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{V}{m} \cdot \frac{C_0 - C_e}{C_e},$$

где: V – объем раствора для сорбции, л; m – масса сорбента, г; C_0 – концентрация ионов в растворе до сорбции, мг/л; C_e – равновесная концентрация ионов в растворе после сорбции, мг/л.

Степень извлечения европия из растворов CsI рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot 100\%,$$

где: C_0 – начальная концентрация ионов Eu(III) в растворе; C_e – равновесная концентрация ионов Eu(III) в растворе после сорбции.

Десорбцию европия с поверхности сорбента проводили, медленно пропуская 5 мл элюента (HCl с концентрацией 2.4, 1.2, 0.12, 0.012 M, HNO₃ с концентрацией 1.5, 0.15, 0.015 M) через сорбент, собранный на бумажном фильтре. Растворы HCl готовили путем разбавления концентрированной HCl (11.73 моль/л) в 5, 10, 100 и 1000 раз соответственно. Растворы HNO₃ готовили путем разбавления концентрированной кислоты в 10, 100 и 1000 раз.

Правильность методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения содержания европия в растворах CsI оценивали методом «введено-найдено». Концентрацию цезия измеряли методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре Thermo Scientific iCE3500 (США).

Изотермы адсорбции азота при 77 К были записаны на установке ASAP 2010. Удельную площадь поверхности полученного сорбционного материала рассчитывали по методу БЭТ.

Количество тиакаликс[4]арена, иммобилизованного на поверхности силикагеля, определяли по результатам элементного CHNS анализа на анализаторе EuroVector, EA-3000 (Италия).

pH водной фазы контролировали с помощью pH-метра STARTER 3100 (OHAUS, США).

Концентрацию ионов Eu(III) в растворах до и после сорбции определяли методом

спектрофлуориметрии на спектрометре Shimadzu, RF-1501 (Япония) по модифицированной методике [28]. В частности, в анализируемый раствор добавляли аскорбиновую кислоту для предотвращения окисления I⁻ до I₂, а также для маскирования ионов Cs(I); в качестве буфера использовали 20% раствор уротропина. Так, в 5 мл анализируемого раствора содержалось 0.1 мл раствора аскорбиновой кислоты с концентрацией 1 мас.% и 1 мл раствора уротропина. Растворы термостатировали при 25 °С в течение 30 минут. После этого к каждому раствору прибавляли 0.1 мл спиртового раствора, содержащего 0.1 мас.% теноилтрифторацетона и 0.6 мас.% о-фенантролина, доводили объем раствора до метки водой, закрывали пробкой и перемешивали. Измерение интенсивности флуоресценции проводили через 10 минут после добавления всех реагентов.

Содержание европия в элюатах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Thermo Scientific iCAP 6300 Duo (США).

Результаты и их обсуждение

Удельная площадь силанизированного кремнезема, который использовался в качестве основы сорбента, составляла 460 м²/г. После импрегнирования удельная площадь поверхности уменьшилась до 305 м²/г. Данные CHNS-анализа показали, что лиганд практически полностью связывается поверхностью сорбента; содержание модификатора в полученном материале составило 10 мас.%.

Ранее нами было проведено исследование сорбции европия из водных растворов при помощи силикагелей, модифицированных рядом производных каликсаренов, в том числе и 5,11,17,23-тетраakis-(диизопропоксифосфорил-метил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]-ареном [24]. Установлено, что наибольшая эффективность извлечения Eu(III) достигается при pH 5.5-6.5.

В табл.1 приведены степени извлечения (R) ионов Eu(III) от времени контакта растворов CsI с сорбционным материалом.

Результаты, приведенные в табл.1, указывают на то, что оптимальное время извлечения ионов Eu(III) из растворов иодида цезия составляет 24 часа.

Полученные данные указывают на то, что изменение концентрации CsI в растворе практически не влияет на количественное извлечение ионов Eu(III). Это подтверждается также и полученными значениями коэффициентов распределения (D) ионов Eu(III) и Cs(I): 14.6 и 0.2 л/г, соответственно. Незначительное связывание ионов цезия сорбентом можно объяснить их взаимодействием с

немодифицированными фрагментами поверхности силикагеля. Сорбционный материал позволяет извлекать до 99% ионов Eu(III) из растворов CsI в широком диапазоне концентраций.

Таблица 1. Степени извлечения ионов Eu(III) из растворов CsI, от времени контакта сорбционного материала с раствором (рН 5.5-6.0, m=0.1 г; V=50 мл; C(Eu(III))=5·10⁻⁵ мас.%).

t, ч.	C(CsI), г/л	R, %
2	50	45
2	100	37
12	50	86
12	100	79
24	50	99
24	100	99
48	50	99
48	100	99

В работах [24, 25] показано, что при рН ≤ 2 ионы Eu(III) практически не извлекаются материалами, модифицированными фосфорилированными тиакаликс[4]аренами. Поэтому в качестве элюентов были исследованы растворы HCl и HNO₃ различных концентраций. Как видно из табл. 2, оптимальным элюентом для извлечения европия из сорбента является азотная кислота с концентрацией 1.5М. Применение растворов соляной и азотной кислот с меньшими концентрациями не позволяет добиться полноты извлечения ионов Eu(III) после однократной процедуры десорбции.

Таблица 2. Степень извлечения европия с поверхности сорбента в зависимости от используемого элюента.

Элюент	R, %
2.4 М HCl	61
1.2 М HCl	55
0.12 М HCl	56
0.012 М HCl	33
1.5 М HNO ₃	99
0.15 М HNO ₃	44
0.015 М HNO ₃	33

На основании полученных данных нами разработана методика сорбционного концентрирования ионов Eu(III) из CsI с последующим определением европия методом АЭС–ИСП. Навеску сорбента 0.1 г помещали в 50 мл насыщенного раствора CsI и проводили сорбцию ионов Eu(III) в статических условиях в течение 24 часов при рН 5.5-6.5. После отделения сорбента на фильтре его дважды промывали водой и по каплям прибавляли 5 мл 1.5 М раствора HNO₃.

Собранный раствор анализировали методом АЭС–ИСП при следующих операционных параметрах: длина волны – 381.967 нм; режим обзора плазмы - аксиальный, мощность 1150 Вт; время интегрирования сигнала – 15 с; скорость вращения насоса – 50 об/мин; скорость плазмообразующего потока аргона – 12 л/мин, вспомогательного – 0.5 л/мин, скорость потока газа в распылителе – 0.5 л/мин. Правильность методики проверяли методом «введено-найденно» (табл. 3).

Таблица 3. Результаты проверки правильности методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения концентрации Eu(III) в CsI (n=3; P=0.95).

C(CsI), г/л	C(Eu(III)), 10 ⁶ мас.%	
	Введено	Найдено
5	2	1.9 ± 0.1
10	5	4.7 ± 0.4
10	1	1.0 ± 0.1
10	0.5	0.49 ± 0.05
20	0.5	0.48 ± 0.03

Нижняя граница определяемых содержаний европия(III) составила 5·10⁻⁷ мас.% при использовании в качестве исходных проб 10%-ных растворов CsI. Случайная погрешность трех параллельных определений концентрации европия, характеризуемая относительным стандартным отклонением, не превышала 5%.

Заключение

Методом нековалентного закрепления 5,11,17,23-тетраakis-(диизопропоксифосфорил-метил)-25,26,27,28-тетрагидрокситиакаликс[4]-арена на поверхности силанизированного силикагеля получен селективный сорбционный материал для извлечения ионов Eu(III) из растворов с высоким содержанием CsI.

Сорбент позволяет количественно извлекать ионы Eu(III) из растворов CsI различных концентраций, в том числе из насыщенных растворов при рН 5.5–6.5 и продолжительности сорбции 24 часа.

Наиболее эффективным элюентом для десорбции ионов Eu(III) с поверхности сорбента является 1.5 М раствор HNO₃. Разработанная АЭС–ИСП методика позволяет проводить определение содержания европия в готовых кристаллах и сырье иодида цезия в диапазоне концентраций от 5·10⁻⁷ до 1·10⁻⁵ мас.% с относительным стандартным отклонением не более 5%.

Литература

- Gektin A., Shiran N., Belsky A., Vasyukov S. Luminescence properties of CsI:Eu crystals. *Opt. Mater. (Amst)*. 2012, 34 (12), 2017–2020.
- Kappers L.A., Bartram R.H., Hamilton D.S., Brecher C., Lempicki A., Gaysinskiy V., Ovechkina E.E., Nagarkar V.V. Effect of Eu²⁺ concentration on afterglow suppression in CsI:TI, Eu. *Radiat. Meas.* 2007, 42, 537–540.
- Ovechkina E.E., Gaysinskiy V., Miller S.R., Brecher C., Lempicki A., Nagarkar V.V. Multiple doping of CsI:TI crystals and its effect on afterglow. *Radiat. Meas.* 2007, 42 (4–5), 541–544.
- Bartram R. H., Kappers L. A., Hamilton D. S., Lempicki A., Brecher C., Glodo J., Gaysinskiy V., Ovechkina E. E. Suppression of afterglow in CsI:TI by codoping with Eu²⁺ - II: Theoretical model. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 2006, 558, 458–467.
- Педаш В. Ю., Чергинцев В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Косинов Н.Н. Влияние концентрации кислородосодержащих примесей на люминисцентные свойства монокристаллов йодида цезия, очищение добавками катионных кислот. *Вестник ХНУ им. В.Н. Каразина Химия*. 2011, 20, 121–128.
- Педаш В. Ю., Чергинцев В.Л., Реброва Т.П., Дацько Ю.Н., Явецкий Р.П., Косинов Н.Н. Влияние добавок Eu²⁺ на синтиляционные свойства монокристаллов йодида цезия. *Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского*. 2011, 24 (3), 202–207.
- Rabung T., Stumpf T., Geckeis H., Klenze R., Kim J. I. Sorption of Am (III) and Eu(III) onto γ -alumina: experiment and modelling. *Radiochim. Acta*. 2000, 88 (9–11), 711.
- Однородова А.М., Софронов Д.С., Брылева Е.Ю., Баумер В.Н., Матейченко П.В., Десенко С.М. Извлечение кобальта, европия, церия, стронция и меди частицами Fe₂O₃ и Fe₃O₄ из водных растворов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015, 15 (4), 501–507.
- Однородова А.М., Софронов Д.С., Матейченко П.В., Брылева Е.Ю., Баумер В.Н., Десенко С.М. Роль анионного состава водного раствора в формировании морфологии и поверхности частиц Fe₂O₃ в процессе осаждения и их сорбционные свойства. *Журнал прикладной химии*, 2014, 87 (8), 1075–1079.
- Булгакова А. В., Софронов Д. С., Брылева Е. Ю., Беликов К. Н., Чебанов В. А. Извлечение ионов металлов из водных растворов частицами CuS. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2015, 15 (3), 366–372.
- Sharma P., Tomar R. Sorption behaviour of nanocrystalline MOR type zeolite for Th(IV) and Eu(III) removal from aqueous waste by batch treatment. *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 362, (1), 144–156.
- Suneesh A.S., Syamala K.V., Venkatesan K.A., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R. Diglycolamic acid modified silica gel for the separation of hazardous trivalent metal ions from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* 2015, 438, 55–60.
- Xu J., Fan Q., Niu Z., Li Y., Li P., Wu W. Studies of Eu(III) sorption on TiO₂: Effects of pH, humic acid and poly(acrylic acid). *Chem. Eng. J.* 2012, 179, 186–192.
- Zaki A.A., El-Zakla T., El Geleel M.A. Modeling kinetics and thermodynamics of Cs⁺ and Eu³⁺ removal from waste solutions using modified cellulose acetate membranes. *J. Memb. Sci.* 2012, 401–402, 1–12.
- Baaden M., Burgard M., Boehme C., Wipff G. Lanthanide cation binding to a phosphoryl-calix[4]arene: the importance of solvent and counterions investigated by molecular dynamics and quantum mechanical simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3 (7), 1317–1325.
- Kharchenko S., Drapailo A., Shishkina S., Shishkin O., Karavan M., Smirnov I., Ryabitskii A., Kalchenko V. Dibutylphosphinoylmethoxythiacalix[4]arenes. Synthesis, structure, americium, europium and technetium extraction. *Supramol. Chem.* 2014, 26 (10–12), 864–872.
- Smirnov I.V., Karavan M.D., Efremova T.I., Babain V.A., Miroshnichenko S.I., Cherenok S.A., Kal'chenko V.I. Extraction of Am, Eu, Tc, and Pd from nitric acid solutions with phosphorylated calixarenes. *Radiochem.* 2007, 49 (5), 482–492.
- Atamas L., Klimchuk O., Rudzevich V., Pirozhenko V., Kalchenko V., Smirnov I., Babain V., Efremova T., Varnek A., Wipff G., Arnaud-Neu F., Roch M., Saadioui M., Böhmer V. New organophosphorus calix[4]arene ionophores for trivalent lanthanide and actinide cations. *J. Supramol. Chem.* 2002, 2 (4–5), 421–427.
- Klimchuk O., Atamas L., Miroshnichenko S., Kalchenko V., Smirnov I., Babain V., Varnek A., Wipff G. New wide rim phosphomethylated calix[4]arenes in extraction of americium and europium. *J. Incl. Phenom.* 2004, 49 (1/2), 47–56.
- Toumi N., Bonnamour I., Joly J.P., Fiqueneisel G., Retailleau L., Kalfat R., Lamartine R. Grafting of calix[4]arene derivative on activated carbon surface. *Mater. Sci. Eng. C*. 2006, 26 (2–3), 490–494.
- Kikuchi T., Nogami M., Suzuki K. Separation performance for trivalent actinides from lanthanides by thiacalix[4]arenes compounds impregnated silica ion-exchanger. *J. Alloys Compd.* 2004, 374 (1–2), 272–276.
- Kikuchi T., Suzuki K. Adsorption behavior of Am with gamma irradiated Thiacalix[4]arene impregnated silica adsorbent. *J. Alloys Compd.* 2006, 408–412, 1287–1290.
- Tabakci B., Beduk A.D., Tabakci M., Yilmaz M. Synthesis and binding properties of two polymeric thiacalix[4]arenes. *React. Funct. Polym.* 2006, 66 (3), 379–386.
- Lukashova M.S., Belikov K.N., Bryleva K.Y., Verbytska A.V., Kal'chenko V.I. Effect of the structure of calix[4]arenes, containing phosphine oxide and

phosphoryl groups and impregnated on silica gel, on the efficiency of Eu^{3+} extraction from aqueous solutions. *Theor. Exp. Chem.* 2013, 49 (3), 199–203.

25. Lukashova M.S., Belikov K.N, Kharchenko S.G., Vishnevskii S.G. Sorption of Eu (III) on Merrifield Resin Modified with Thiacalix[4]arenes. *Prof. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2014, 50 (5), 608–612.

26. Kumagai H., Hasegawa M., Miyanari S., Sugawa Y., Sato Y., Hori T., Ueda S., Kamiyama H., Miyano S. Facile synthesis of p-tert-butylthiacalix[4]arene by the reaction of p-tert-butylphenol with elemental sulfur in the presence of a base. *Tetrahedron*

Letf. 1997, 38 (22), 3971–3972.

27. Kasyan O., Swierczynski D., Drapailo A., Suwinska K., Lipkowski J., Kalchenko V. Upper rim substituted thiacalix[4]arenes. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44 (38), 7167–7170.

28. Meshkova L.B., Kiriya A.V., Topilova Z.M., Levshov S.M. Ways of increasing the sensitivity of the luminescent determination of lanthanides with the use of their complex compounds. *Kharkov Univ. Bull.* 2008, 16 (39), 8–10.