

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ЦЕРИЯ НОВЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

А. Ф. Алиева, Н. Т. Эфендиева, Ф. Э. Гусейнов, Н. Т. Шамилов, Ф. М. Чырагов

*Бакинский Государственный Университет*

Поступила в редакцию 15.12.2017 г.

**Аннотация.** Ионы токсичных металлов входят в число главных загрязнителей окружающей среды и имеют отрицательный эффект влияния на живые организмы. Методы разделения и концентрирования микроколичеств редкоземельных элементов, связанные с их токсичностью представляют большой интерес с аналитической точки зрения. В данной статье подробно излагается изучение сорбционно-фотометрического определения микроколичеств ионов церия новыми полимерными хелатообразующими сорбентами, на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом содержащим фрагменты норсульфазола и N,N'-дифенилгуанидина. Методом ИК-спектроскопии была изучена структура полученных сорбентов. Изучены оптимальные условия процесса сорбции: зависимость от кислотности среды, ионной силы, время, необходимое для достижения полного сорбционного равновесия, влияние начальной концентрации ионов металла. Проведенные исследования показали что, оптимальным рН для извлечения ионов церия является рН=5. В результате проведенных экспериментов выявлено, что время, необходимое для установления полного сорбционного равновесия для сорбента, модифицированного норсульфазолом составляет 2 ч., а для сорбента, модифицированного N,N'-дифенилгуанидином 3.5 ч. Установлено, что оптимальная ионная сила при использовании сорбента, модифицированного норсульфазолом достигается при значении  $\mu=0.4$ , а при использовании сорбента, модифицированного N,N'-дифенилгуанидином при значении  $\mu=0.2$ . Сорбционную емкость сорбентов (Q) и процентное извлечение (R%) определяли по разнице начальной и конечной концентраций ионов церия в растворе. Сорбируемость церия при использовании сорбента, модифицированного норсульфазолом составила 93,8%, а при использовании сорбента, модифицированного N,N'-дифенилгуанидином 88,9%. Сорбция проводилась в статических условиях. На заключительном этапе был проведен процесс десорбции с использованием органической ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и минеральных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) различной концентрации (0.5 М; 1М; 1.5 М; 2М). Результаты проведенных исследований показали, что полимерные хелатообразующие сорбенты на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом, содержащие фрагменты норсульфазола и N,N'-дифенилгуанидина обладают наилучшими аналитическими характеристиками и высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам церия.

**Ключевые слова:** церий, сорбируемость, хелатообразующий сорбент, концентрирование, десорбция.

Токсичные элементы имеют отрицательный эффект влияния на живые организмы. Это проявляется в высокой способности металлов к накоплению в объектах окружающей среды. Следовательно, при постоянном их поступлении необходимым является разработка новых простых, чувствительных и селективных методик их определения на уровне значительно ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). Основными трудностями при этом

являются либо ограниченная чувствительность метода, либо сложность матричного состава объектов. Для снижения предела обнаружения микроколичеств элементов любым методом и уменьшения мешающего влияния сопутствующих веществ требуются предварительное концентрирование и последующее определение металлов из анализируемых объектов. С этой целью в последнее время широко применяют сорбционные методы, особенно с использованием полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) [1,2].

© Алиева А. Ф., Эфендиева Н. Т., Гусейнов Ф. Э., Шамилов Н. Т., Чырагов Ф. М., 2019

Церий относится к числу токсичных элементов. Методы разделения и концентрирования редкоземельных элементов, связанные с их токсичностью представляют большой интерес. Для извлечения ионов тяжелых металлов применяются методы флотации, коагуляции и адсорбции [3-12].

Среди различных известных методик извлечения микроколичеств токсичных элементов из растворов эффективным является метод сорбции. Спектрофотометрические методы среди известных методов определения благодаря простоте, воспроизводимости и дешевизне аппаратуры являются более универсальными. Таким образом, для извлечения микроколичеств церия методы концентрирования и разделения сопровождаются последующим спектрофотометрическим определением.

В данной работе сорбенты, на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом (ССМА) модифицированные норсульфазолом ( $S_1$ ) и N,N'-дифенилгуанидином ( $S_2$ ) предложены как синтетические сорбенты, обладающие наилучшими аналитическими характеристиками по отношению к ионам церия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Аппаратура.** рН растворов измеряли с помощью иономера РНС-25 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре КФК-2 в кюветах с толщиной поглощающего слоя  $l=1$  см. Для перемешивания растворов использовали термомиксер ORBITAL SHAKER TS-1. Сорбенты высушивали в сушильном шкафу Zymark TurboVar LV.

**Растворы и реагенты.** Все использованные реагенты являются химически чистыми. Для фотометрического определения церия в качестве реагента использовали 3-[2-(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексидил)гидразинил]-2-гидрокси-5 нитробензол-1-сульфокислоту. Раствор реагента ( $2 \cdot 10^{-3}$  М) готовили растворением его в дистиллированной воде. Для приготовления раствора церия использовали ее химически чистую соль  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Концентрация церия рассчитана с использованием градуировочного графика. Величину рН растворов поддерживали постоянным с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора (рН 3-11).

**Методика синтеза сорбента.** Синтез сополимера стирола с малеиновым ангидридом (СМА) был осуществлен по известной методике [13]. Сорбенты были синтезированы добавлением

ем определенного количества соответствующего амина и формальдегида к сополимеру стирола с малеиновым ангидридом. Формальдегид для синтеза сорбентов был использован в качестве сшивающего агента. Амины были растворены в соответствующих растворителях: N,N'-дифенилгуанидин - в этаноле, норсульфазол - в воде. Реакция протекает в песчаной бане с непрерывным перемешиванием в течение 40-45 мин. Вследствие того, что реакция протекает в водной среде, ангидридные группы, входящие в состав сополимера подвергаются гидролизу. При взаимодействии формальдегида и амина образуется неустойчивый карбониламин. Полученный карбониламин вступает во взаимодействие с карбоксильными группами и фрагмент амина входит в макромолекулу. Схематическое изображение процесса поликонденсации представлено на рис 1:

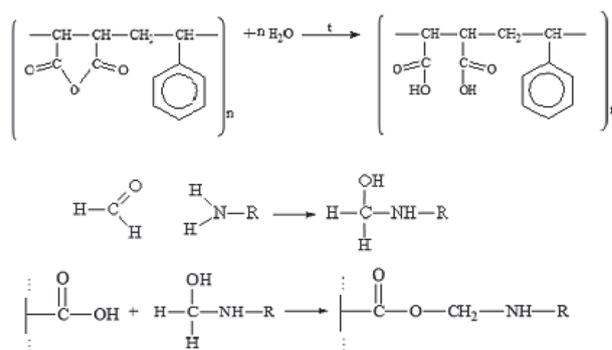


Рис.1. Схематическое изображение процесса поликонденсации

Полученные сорбенты промывали несколько раз дистиллированной водой. Затем полученную массу сушили в сушильном шкафу. Состав и структура полученных сорбентов были изучены методом ИК-спектроскопии. После изучения состава сорбенты использовали для дальнейших сорбционно-фотометрических исследований.

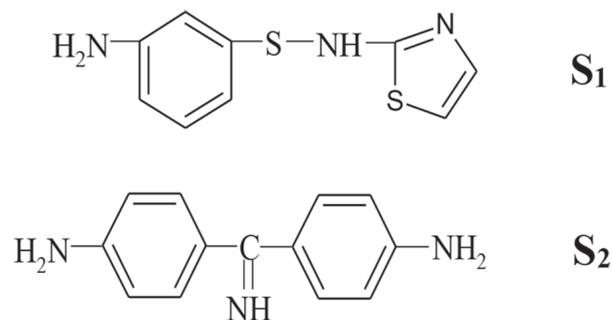


Рис 2. Молекулярное строение аминов: S1- норсульфазол, S2- N,N'-дифенилгуанидин

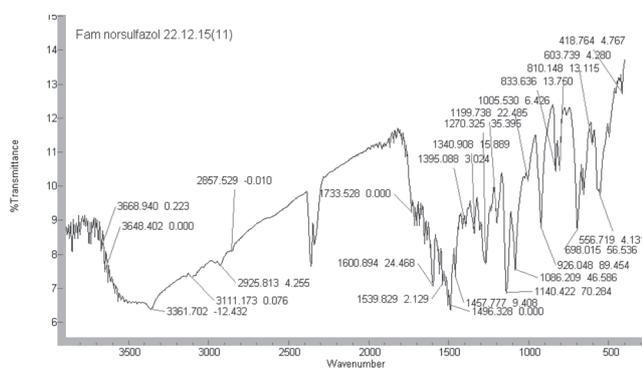
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

**ИК спектроскопия.** Методом ИК-спектроскопии изучено строение полученных сорбентов.

В ИК-спектре ССМА-норсульфазол (рис.3а) наблюдаются следующие колебания: 3668-3111  $\text{см}^{-1}$  [валентные колебания группы –ОН в карбоксильной группе, также валентные колебания группы –NH (3361  $\text{см}^{-1}$ )], 1733-1745  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания группы –С=О в карбоксильной группе), 1540-1510  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С–N и деформационные колебания N–H), 1605-1457  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С–С в бензольном кольце), 730-695  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания С–С бензольном кольце).

В ИК-спектре ССМА-N,N'-дифенилгуанидин (рис.3б) наблюдаются следующие колебания: валентные колебания ОН-группы при 3448  $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания С = О-группы при 1733  $\text{см}^{-1}$ , деформационные колебания -NH-группы при 1641  $\text{см}^{-1}$ , валентные колебания –С-С-связей ароматического кольца при 1539  $\text{см}^{-1}$ , деформационные колебания –С-С-связей в ароматическом кольце при 1075-1027  $\text{см}^{-1}$  (в плоскости ароматического кольца) и при 914-693  $\text{см}^{-1}$  (вне плоскости ароматического кольца).

**Концентрирование.** Определены оптимальные условия процесса сорбции: зависимость от кислотности среды; влияние начальной концентрации иона металла; время, необходимое для установления полного сорбционного равновесия; влияние ионной силы. Сорбция проводилась в статических условиях при комнатной температуре. Для проведения сорбционных исследований в сорбционные колбы емкостью 50 мл добавляли 30 мг сорбента, 2 мл раствора иона Се(III) и соответствующее количество рН=5. Емкость поглощения иона металла полимерными сорбентами рассчитывали по разности концентраций ионов церия в растворе до и после сорбции.



$$Q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

где Q – сорбционная емкость сорбента, V-объем раствора (л),  $C_0$  – начальная концентрация ионов церия ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ), C - концентрация ионов церия после процесса сорбции ( $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и m-масса сорбента (мг). Статическая сорбционная емкость сорбента, модифицированного норсульфазолом по отношению к ионам церия составляет 701,5  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ , а сорбента, модифицированного N,N'-дифенилгуанидином 665,1  $\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$ .

Было рассчитано процентное извлечение ионов церия по нижеследующему уравнению:

$$\%R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

где R- процентное извлечение,  $C_0$  и  $C_e$  - начальная и равновесные концентрации иона церия. Сорбируемость церия при использовании сорбента, модифицированного норсульфазолом составила 93,8%, а при использовании сорбента, модифицированного N, N' дифенилгуанидином 88,9 %.

**Влияние кислотности среды.** Изучено влияние кислотности среды на концентрирование церия полимерными хелатообразующими сорбентами в диапазоне рН 3-8. Для проведения исследований в сорбционные колбы помещают 30 мг сорбентов, добавляют 2 мл  $10^{-2}\text{M}$  раствора церия и оставляют в буферной среде при рН=3-8. Полученную смесь отфильтровывают и измеряют оптическую плотность при  $\lambda=440$  нм. Результаты исследований показали, что при рН=5 наблюдается максимальное извлечение ионов церия.

**Время контакта.** Для установления времени, необходимого для достижения полного сорбционного равновесия в сорбционные колбы поместили 30 мг сорбентов, добавили 2 мл  $10^{-2}\text{M}$  раствора церия и 18 мл рН=5. Для исследования влияния времени измерения проводились в течение 120мин. для сорбента, модифицированным

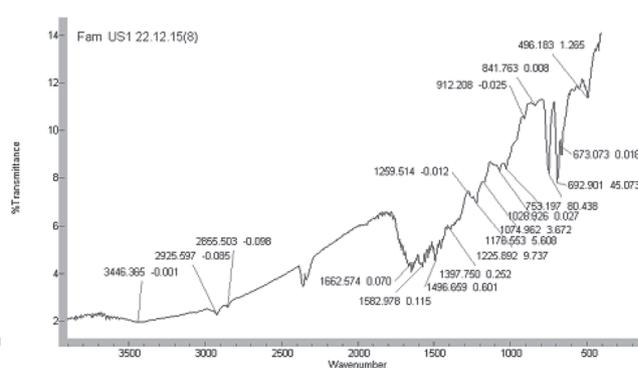


Рис. 3. ИК-спектр синтезированных сорбентов: а) сорбент, модифицированный норсульфазолом; б) сорбент, модифицированный N,N'-дифенилгуанидином.

норсульфазолом и 210 мин. для сорбента, модифицированным N,N' дифенилгуанидином.. Через каждые 30 мин из раствора отбирали аликвоту объемом 1 мл. На основании проведенных анализов установлено, что время, необходимое для установления полного сорбционного равновесия для сорбента, модифицированного норсульфазолом составляет 2 ч., а для сорбента, модифицированного N,N' дифенилгуанидином 3.5 ч.

**Влияние начальной концентрации иона церия.** Изучено влияние начальной концентрации иона церия на процесс сорбции. Для проведения исследований в сорбционные колбы помещают 30 мг сорбента, добавляют определенное количество  $10^{-2}$  М раствора церия и оставляют в буферной среде при pH=5. Результаты анализа показали, что при концентрации  $80 \times 10^{-4}$  М наблюдается максимальное значение сорбционной емкости сорбентов к ионам церия. На рис 4. представлена изотерма сорбции, которая представляет собой графическую зависимость значения сорбционной емкости от концентрации металла.

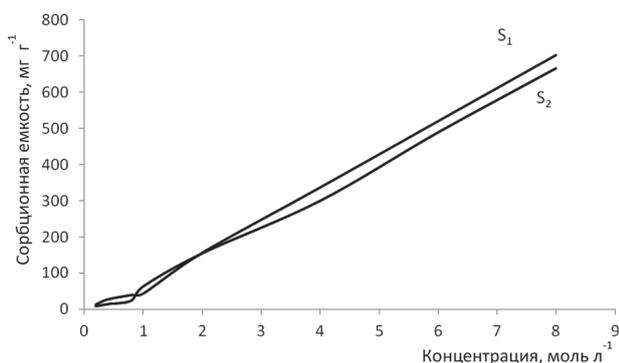


Рис. 4. Влияние начальной концентрации иона металла на процесс сорбции церия сорбентами. S<sub>1</sub>-сорбент, модифицированный норсульфазолом, S<sub>2</sub>-N,N' дифенилгуанидином. C<sub>Сс</sub> =  $10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup>, pH=5

**Влияние ионной силы.** Изучено влияние ионной силы на процесс сорбции иона церия полимерными хелатообразующими сорбентами при  $\lambda=440$  нм. Для исследования влияния ионной силы на степень извлечения иона металла был использован раствор 2М KCl. Установлено, что оптимальная ионная сила при использовании сорбента, модифицированного норсульфазолом достигается

при значении  $\mu=0.4$ , а при использовании сорбента, модифицированного N,N' дифенилгуанидином при значении  $\mu=0.2$ .

**Процесс десорбции.** Для извлечения ионов церия, поглощенных полимерными сорбентами на конечном этапе был проведен процесс десорбции. Для извлечения ионов металла, поглощенных сорбентами, модифицированными норсульфазолом и N,N' дифенилгуанидином использовали минеральные и органическую кислоты HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH различной концентрации (0.5 М; 1М; 1.5М; 2М). Результаты проведенных исследований показали, что наилучшей десорбирующей способностью по отношению к иону церия обладает 1М HCl.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, новые полимерные хелатообразующие сорбенты на основании сополимера стирола с малеиновым ангидридом проявляют высокие аналитические характеристики и обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам церия. Оптимальным pH для извлечения ионов церия является pH=5; время контакта для сорбента, модифицированного норсульфазолом составляет 2 ч., а для сорбента, модифицированного N,N' дифенилгуанидином 3.5 ч.

Ниже дана сравнительная характеристика значений сорбционных емкостей сорбентов, приведенной в настоящей статье со значениями сорбционных емкостей других сорбентов, имеющих в литературе (таб. 2).

Таблица 2

Сравнительное изучение сорбционной емкости сорбентов по отношению к ионам церия

Сорбент	Значение сорбционной емкости	Статья
S <sub>1</sub>	701.54 мг·г <sup>-1</sup>	Настоящая работа
S <sub>2</sub>	665.102 мг·г <sup>-1</sup>	Настоящая работа
Модифицированный мезопористый кремнезем SBA-15	154.86 мг·г <sup>-1</sup>	[14]
Хитозан / поливиниловый спирт / 3-меркаптопропил-триметоксисилан	251.41 мг·г <sup>-1</sup>	[15]

Таблица 1

Изучение извлечения ионов церия полимерными хелатообразующими сорбентами

C <sub>мг</sub> , 10 <sup>-3</sup> , моль л <sup>-1</sup>	0.2	0.4	0.8	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
S <sub>1</sub> , сорбционная емкость, мг г <sup>-1</sup>	13.84	27.96	40.16	43.88	156	336.27	519.4	701.5
S <sub>2</sub> , сорбционная емкость, мг г <sup>-1</sup>	8.3	23.5	14.01	62.6	154	299	488	665.1

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Зибарова Ю.Ф. Кореляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. Москва, Наука, 1986, 200 с.
2. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. Москва, Химия, 1982, 284 с.
3. Kim J.S., Lee C.H., Han S.H., Suh M.Y. // Talanta. 1997. Vol.45, pp. 437- 444.
4. Mohan D. S., Chander S. // Colloid Surface, A. 2001. Vol.177, pp. 183-196.
5. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C. // Bioresour. Technol. 2001. Vol.76, p. 63-65.
6. Алиева Р.А., Абдуллаева К.С., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Мирзаи Дж.И., Чырагов Ф.М. // Экология и промышленность. 2015. Т.19. №11. С. 61-63.
7. Магеррамов А. М., Гаджиева С. Р., Бахманова Ф. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М. // Журнал аналитической химии. 2011. Т.66. №5. С. 480-483.
8. Farahmand E. // Open Journal of Geology. 2016. Vol.6, pp. 189-200.
9. Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N. , Afandieva N.T. , Shamilov N.T. // New Materials, Compounds and Applications. 2018. Vol.2, pp.168-175.
10. El-Kafrawy A.F., El-Saeed Sh. M., Farag R. K., El-Saied H. A., Abdel-Raouf M. E. // Egyptian Journal of Petroleum. 2017. Vol.1., pp. 23-32.
11. Ohnuki T., Jiang M., Sakamoto F., Kozai N., Yamasaki Sh., Yu Q., Tanaka K., Utsunomiya S., Xia X., Yang K., He J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2015. Vol.163, pp. 1-13.
12. Li D., Huang Sh., Wang W., Peng A. // Chemosphere. 2001. Vol.44, pp. 663-669.
13. Shojaei Z., Irvani E., Moosavian M. A., Torab-Mostaedi M. // Iranian Journal of Chemical Engineering. 2016. Vol.13, pp.3-21.
14. Torab-Mostaedi M. // Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly. 2013. Vol.19, pp. 79-88.
15. Sivaiah M. V., Venkatesan K. A., Sasidhar P., Krishna R. M., Murthy G. S. // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences. 2004. Vol.5, pp.7-10.
16. Wang F., Wang W., Zhu Y., Wang A. // Journal of Rare Earths. 2017. Vol.35, pp. 697-708.
17. Rabiul A.Md., Yaita T., Shiwaku H. // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol.228, pp. 327-335.
18. Cutter L. A., Nunn R. E. USA Patent, N US4145375, 1979.
19. Zare-Dorabei R., Jalalat V., Tadjarodi A. // New Journal of Chemistry. 2016. Vol.40, pp. 5128-5134.
20. Lahiji M.N. // J. Particulate Science and Technology. 2016. Vol.36, pp. 1-11.

*Бакинский Государственный Университет  
Алиева А. Ф., Докторант кафедры Экологической химии*

*Эфендиева Н. Т., диссертант кафедры Аналитической химии  
E-mail: nermin.efendieva.93@mail.ru*

*Гусейнов Ф. Э., кандидат химических наук, доцент кафедры Экологической химии  
E-mail: fatali\_h@mail.ru*

*Шамилов Н. Т., доктор химических наук, профессор, декан факультета Экологии и почвоведения  
E-mail: nshamilo@yandex.ru*

*Чырагов Ф. М., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Аналитической химии  
Email: ciraqov@mail.ru*

*Baku State University  
Alieva A. F., post-graduate student, Department of Ecological Chemistry*

*Afandieva N. T., post-graduate student, Dept. of Analytical Chemistry  
Email:nermin.efendieva.93@mail.ru*

*Guseynov F.E., PhD, associate professor of the Department of Ecological Chemistry  
E-mail:fatali\_h@mail.ru*

*Shamilov N. T., PhD., DSci., Professor, Dean of the Faculty of Ecology and Soil Science  
E-mail:nshamilo@yandex.ru*

*Chyragov F. M., PhD., DSci., Professor, Head of the Department of Analytical Chemistry  
Email: ciraqov@mail.ru*

## STUDY OF SORPTION CHARACTERISTICS OF CERIUM BY NEW POLYMERIC CHELATING SORBENTS

A. F. Alieva, N. T. Afandieva, F. E. Guseynov, N. T. Shamilov, F. M. Chyragov

*Baku State University*

**Abstract.** Toxic metal ions are in the number of main pollutants of environment and have an negative effect of influence onto live organisms. The methods of separation and concentration of microquantities of rare earth elements, due to their toxicity have a great interest from analytical point of view. In this paper, the study of the sorption-photometric determination of the microquantities of cerium ions by new polymeric chelating sorbents, based on a copolymer of styrene with maleic anhydride containing fragments of norsulfazol and N, N, diphenylguanidine is described in detail. By the IR spectroscopy the structure of the sorbents has been studied. Optimal conditions of the sorption process: influence of medium acidity, ionic strength, contact time, initial metal concentration were studied. Carried determinations showed, that optimum pH for recovering cerium ions is pH=5. By the results of experiments it was shown, that time to reaching sorption equilibrium for sorbent, modified with norsulphasol is 2 hours, and for sorbent, modified with N,N'-diphenylguanidine is 3.5 hours. It was studied that, optimum ionic strength by using sorbent, modified with norsulphasol reached at value of  $\mu=0.4$ , and for sorbent, modified with N,N'-diphenylguanidine at value of  $\mu=0.2$ . The absorption capacity (Q) and the percentage recovery (R%) were determined from the difference in the initial and final concentration of cerium ions in the solution. Sorption was carried out under static conditions. At the final stage, the desorption process was carried out using organic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and mineral acids ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ ) of different concentrations (0.5 M; 1 M; 1.5 M; 2 M). The results of the conducted studies showed that polymeric chelating sorbents based on styrene-maleic anhydride copolymer containing norsulfazol and N,N'-diphenylguanidine fragments possess the best analytical characteristics and high sorption capacity with respect to cerium ions.

**Key words:** cerium, sorbability, chelating sorbent, concentration, desorption.

### REFERENCES

1. Basargin N.N., Rozovskij Ju.G., Zibarova Ju.F. Koreljacii i prognozirovanie analiticheskikh svojstv organicheskikh reagentov i helatnyh sorbentov. Moskva, Nauka Publ., 1986, 200 p.
2. Zolotov Ju.A., Kuz'min N.M. Koncentrirovaniye mikroelementov. Moskva, Himija Publ., 1982, 284 p.
3. Kim J.S., Lee C.H., Han S.H., Suh M.Y., Talanta, 1997, Vol.45, pp. 437-444. DOI: 10.1016/S0039-9140(97)00151-3 Available at: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18967024>
4. Mohan D. S., Chander S., Colloid Surface, A, 2001, Vol.177, pp. 183-196. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700006701>
5. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K., Namasivayam C., Bioresour.Technol., 2001, Vol.76, p. 63-65. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00072-9. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852400000729>
6. Alieva R.A., Abdullaeva K.S., Bahmanova F.N., Gamidov S.Z., Mirzai Dzh.I., Chyragov F.M., Jekologija i promyshlennost', 2015, Vol. 19, pp. 61-63.
7. Magerramov A. M., Gadzhieva S. R., Bahmanova F. N., Gamidov S. Z., Chyragov F. M., Zhurnal analiticheskoy himii, 2011, Vol. 66, pp. 480-483.
8. Farahmand E., Open Journal of Geology, 2016, Vol.6, pp. 189-200. DOI: 10.4236/ojg.2016.63017 Available at: [https://file.scirp.org/pdf/OJG\\_2016032914142153.pdf](https://file.scirp.org/pdf/OJG_2016032914142153.pdf)
9. Bahmanova F.N., Alirzaeva E.N., Afandieva N.T., Shamilov N.T. // New Materials, Compounds and Applications. 2018. Vol.2, pp.168-175. Available at: <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V2N2/BahmanovaF%20et%20al.pdf>
10. El-Kafrawy A.F., El-Saeed Sh. M., Farag R. K., El-Saied H. A., Abdel-Raouf M. E., Egyptian Journal of Petroleum , 2017, Vol.1., pp. 23-32. DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.02.007 Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062115301239>
11. Ohnuki T., Jiang M., Sakamoto F., Kozai N., Yamasaki Sh., Yu Q., Tanaka K., Utsunomiya S., Xia X., Yang K., He J, Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, Vol.163, pp. 1-13. DOI: 10.1016/j.gca.2015.04.043 Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/>

S0016703715002495

12. Li D., Huang Sh., Wang W., Peng A., *Chemosphere*, 2001, Vol.44, pp. 663-669. DOI: 10.1016/S0045-6535(00)00357-X Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350000357X>

13. Shojaei Z., Iravani E., Moosavian M. A., Torab-Mostaedi M., *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 2016, Vol.13, pp.3-21. Available at: [http://www.ijche.com/article\\_15374\\_e44c214c42d2597d27844e7dabf98347.pdf](http://www.ijche.com/article_15374_e44c214c42d2597d27844e7dabf98347.pdf)

14. Torab-Mostaedi M., *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2013, Vol.19, pp. 79-88. DOI: 10.2298/CICEQ120128043T Available at: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/1451-9372/2013/1451-93721200043T.pdf>

15. Sivaiah M. V., Venkatesan K. A., Sasidhar P., Krishna R. M., Murthy G. S., *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 2004, Vol.5, pp.7-10. DOI:10.14494/jnrs2000.5.7 Available at: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/jnrs2000/5/1/5\\_1\\_7/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jnrs2000/5/1/5_1_7/_article)

16. Wang F., Wang W., Zhu Y., Wang A., *Journal of Rare Earths*, 2017, Vol.35, pp. 697-708. DOI:10.1016/S1002-0721(17)60966-9 Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072117609669>

17. Rabiul A.Md., Yaita T., Shiwaku H., *Chemical Engineering Journal*, 2013, Vol.228, pp. 327-335. DOI:10.1016/j.cej.2013.05.010 Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713006190>

18. Cutter L. A., Nunn R. E. USA Patent, N US4145375, 1979.

19. Zare-Dorabei R., Jalalat V., Tadjarodi A., *New Journal of Chemistry*, 2016, Vol.40, pp. 5128-5134.

20. Lahiji M.N., *J. Particulate Science and Technology*, 2016, Vol.36, pp. 1-11. DOI: 10.1080/02726351.2016.1248262 Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02726351.2016.1248262?journalCode=upst20>