

## Аналітична хімія

УДК 543.544.6.422.546.659

### КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ Yb(III) З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

О. Сташків<sup>1\*</sup>, В. Василечко<sup>1,2</sup>, І. Пацай<sup>1</sup>, Г. Гришук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

<sup>2</sup>Львівський торговельно-економічний університет,  
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна  
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Yb(III) в динамічних умовах. В оптимальних умовах сорбційна ємність клиноптилоліту становить 13,2 мг/г. Розраховано розподіл різних форм Yb(III) у водних розчинах за різної загальної концентрації лантанної діоксиду в діапазоні рН від 4 до 13. Найкращим десорбентом Yb(III) є 1 М NaCl, підкислений розчином HCl до рН 2,5, який забезпечує практично повне вилучення Ітербію. Розроблено методику концентрування слідових кількостей Yb(III) з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього рідкісноземельного елемента спектрофотометричним методом з використанням арсеназо III.

*Ключові слова:* сорбція, твердофазова екстракція, Ітербій, клиноптилоліт.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.179>

#### 1. Вступ

Ітербій належить до найменш розповсюджених рідкісноземельних елементів, його вміст у земній корі становить  $3,31 \cdot 10^{-5}\%$  за масою, в морській воді –  $5,2 \cdot 10^{-7}$  мг/л. Водночас його широко використовують у ядерній техніці та електроніці для виготовлення потужних волокнистих лазерів, магнітних сплавів, легування сталей [1]. Здебільшого методи визначення рідкісноземельних елементів потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, охоплює концентрування, розділення та вилучення їх з природних об'єктів і технологічних розчинів. Перспективним є метод твердофазової екстракції з використанням різноманітних сорбентів [2–5].

Відомі праці, в яких описано результати досліджень адсорбції Yb(III) на вуглецевих нановолокнах [6], композиті графен оксид – TiO<sub>2</sub> [7], модифікованому силікагелі [8, 9].

Синтетичні цеоліти типу А та Z сорбують Yb(III) із водних розчинів [10, 11]. Автори [12] вивчали сорбційну ефективність різних цеолітів (клиноптилоліту, морденіту, zeolite Y, zeolite Beta), а також смол та іонообмінників у статичних умовах під час концентрування Yb(III).

Мета нашої праці – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей ітербію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного алюмосилікату як сорбенту в методі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу.

## 2. Матеріали та методика експерименту

Клиноптилоліт із родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить 59 м<sup>2</sup>/г [13]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий склад: SiO<sub>2</sub> – 67,29; TiO<sub>2</sub> – 0,26; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 12,32; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na<sub>2</sub>O – 0,66; K<sub>2</sub>O – 2,76; H<sub>2</sub>O – 10,90 [14].

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М розчині Na<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, усі інші розчини реагентів – на бідистиляті. Стандартний розчин солі Yb(III) з C<sub>Yb(III)</sub> = 1,0 мг/мл готували розчиненням наважки металевого ітербію (чистота 99,9 %) в HNO<sub>3</sub> (1:1). Робочі розчини Yb(III) готували розведенням стандартного.

Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Yb(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження в динамічних умовах детально описано в [15]. Момент проскакування Yb(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу ітербію(III) із сульфарсазеном. Ця методика дає змогу визначати слідові кількості Yb(III) за наявності 1 000-кратних кількостей іонів Ca<sup>2+</sup> і 1 500-кратних кількостей іонів Mg<sup>2+</sup>. Висока чутливість (100 нг/мл) та експресність цієї методики дали можливість визначати момент проскакування Yb(III) візуально і/або за допомогою спектрофотометра DR/4000 V (НАСН) при 540 нм.

Процеси десорбції іонів Yb(III) вивчали в динамічних умовах. Для цього через концентрувальний патрон, який містив сорбовані іони Yb(III), пропускали 15 мл розчину десорбенту зі швидкістю 0,5 мл/хв, патрон промивали 10 мл бідистильованої води. Елюат і промивну воду переносили в мірну колбу ємністю 25 мл. Оскільки ефективними десорбентами Yb(III) з клиноптилоліту є підкислені розчини солей лужних металів, то розчини, одержані під час десорбції, Yb(III) містять значно більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Yb(III) на клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Yb(III) з сульфарсазеном була недостатньою під час аналізу фільтратів, отриманих за десорбції Yb(III). З огляду на це, для визначення вмісту десорбованого Yb(III) у розчині використовували фотометричну методику на основі арсеназо III [16], яка хоча й поступається за чутливістю, проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. З метою усунення впливу Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup> і Mg<sup>2+</sup>, які вимиваються десорбентом з цеоліту, в систему додатково вводили сегнетову сіль, аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі DR/4000 V (НАСН) при 650 нм.

Процеси сорбції та десорбції Yb(III) вивчали за кімнатної температури.

### 3. Результати досліджень та їх обговорення

Вивчено сорбцію ітербію (III) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення рН розчинів солі ітербію створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO<sub>3</sub>. Одержані дані засвідчують, що Yb(III) найефективніше сорбується на клиноптилоліті зі слабколужних розчинів. На кривій цієї залежності простежується максимум при рН 10,0.

Оскільки клиноптилоліт найефективніше сорбує Yb(III) зі слабколужних розчинів (рН 10,0), то для забезпечення сталості рН, а отже, й поліпшення метрологічних характеристик концентрування під час підготовки досліджуваних розчинів до аналізу доцільно використовувати буферний розчин. Крім того, використання буферного розчину забезпечує сталу іонну силу розчину, що, своєю чергою, мінімізує вплив різноманітних домішок на процес концентрування Yb(III). З'ясовано, що на фоні боратного буферного розчину Yb(III) ефективно сорбується на цеоліті. Визначено, що якщо до попередньо нейтралізованого розчину Yb(III) до рН ~ 7 додати боратний буферний розчин з рН 10,0, то в середовищі  $2,1 \cdot 10^{-4}$  М цього буферного розчину значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) становить 95 % від сорбційної ємності, яку досягають з розчину Yb(III) з рН 10,0, яке створювали за допомогою розчину NaOH.

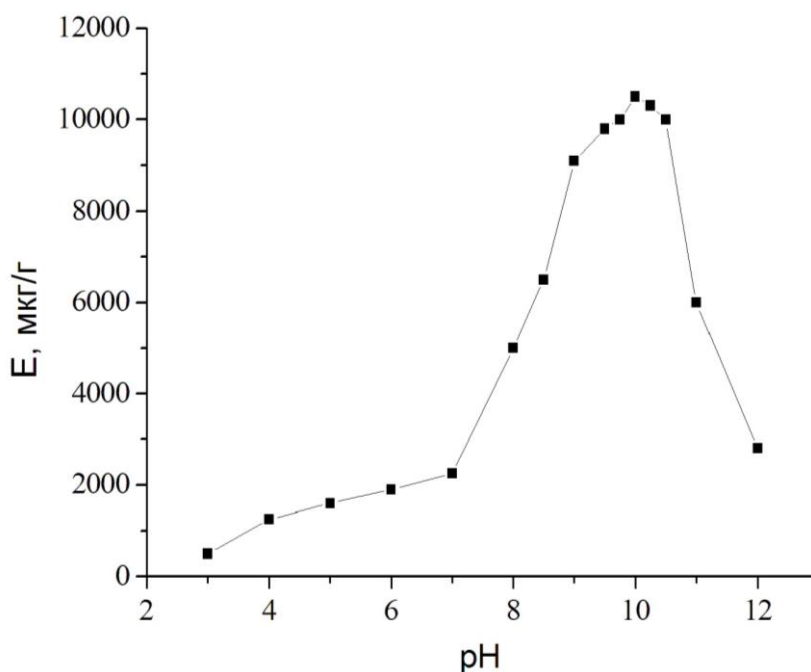


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) від рН розчину (C<sub>Yb(III)</sub> = 1,0 мкг/мл)

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite towards Yb(III) on pH value of the aqueous solution (concentration of Yb(III) – 1 μg·mL<sup>-1</sup>)

Установлено, що сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту підвищується за зменшення концентрації іонів Yb(III) у розчині (табл. 1). Аналогічну залежність виявлено для іонів Eu(III), Gd(III), Ce(III) [17–19]. Можливо, різна сорбційна здатність клиноптилоліту стосовно низьких і високих концентрацій іонів Ln(III) пов'язана з різною можливістю утворювати аквагідросокомплекси за низьких і високих концентрацій.

Відомо [13, 20–23], що в закарпатському клиноптилоліті адсорбційно-активними центрами стосовно іонів важких металів є переважно ОН-групи. За низьких значень рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу майже повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно іонів Yb(III). За підвищення рН дисоціація поверхневих ОН-груп зростає, одночасно збільшується величина сорбції. Також за різних рН змінюються форми знаходження самого Yb(III) у водних розчинах. Ми розрахували розподіл різних форм Yb(III) у водних розчинах у діапазоні рН від 4 до 13 за різної загальної концентрації металу. Для розрахунків використали усереднені значення констант, знайдених за низької іонної сили розчину ( $\mu < 0,01$ ) [24–28]. Графіки розподілу різних форм Yb(III) за різних концентрацій цього лантаніду наведено на рис. 2.

Таблиця 1

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від концентрації розчину Yb(III) з рН 10,0 ( $2,1 \cdot 10^{-4}$  М боратний буферний розчин)

Table 1

Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite on concentration of Yb(III), рН 10.0 ( $2.1 \cdot 10^{-4}$  M borate buffer solution)

Концентрація розчину Yb(III), мкг/мл	Сорбційна ємність, мг/г
0,5	13,2
1,0	10,0
5,0	8,5
10,0	7,0

На підставі проведених розрахунків можна зробити такі висновки:

- до рН 5 метал перебуває у формі  $M^{3+}$ . Далі її частка стрімко зменшується, після рН 7,9–8,6 (залежить від концентрації металу) цієї форми вже немає;
- рН-залежності інших катіонних форм ( $MOH^{2+}$  та  $M(OH)_2^+$ ) мають форму з яскраво вираженим максимумом. Межі рН існування цих форм вужчі порівняно з іншими. За низьких концентрацій металу максимальна частка форми  $M(OH)_2^+$  більша порівняно з  $MOH^{2+}$ . Значення рН, що відповідають максимуму цих форм, є близькими. Загалом зі збільшенням загальної концентрації металу частка цих форм зменшується;
- серед аніонних форм утворюється лише  $M(OH)_4^-$ . Значення рН початку утворення форми  $M(OH)_4^-$  залежить від загальної концентрації металу – чим вона менша, тим раніше починає утворюватись  $M(OH)_4^-$ ;
- межі рН, де домінує нейтральна форма  $M(OH)_3$ , суттєво залежать від загальної концентрації металу – чим вона більша, тим ширші межі існування цієї форми (рис. 3).

В оптимальних умовах сорбції (рН 10,0) слідові кількості Yb(III) перебувають переважно у формі Yb(OH)<sub>3</sub> (рис. 2, б). Отже, сорбція слідових кількостей Yb(III) на закарпатському клиноптилоліті відбувається, головню, шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду Yb(III) на поверхні алюмосилікату.

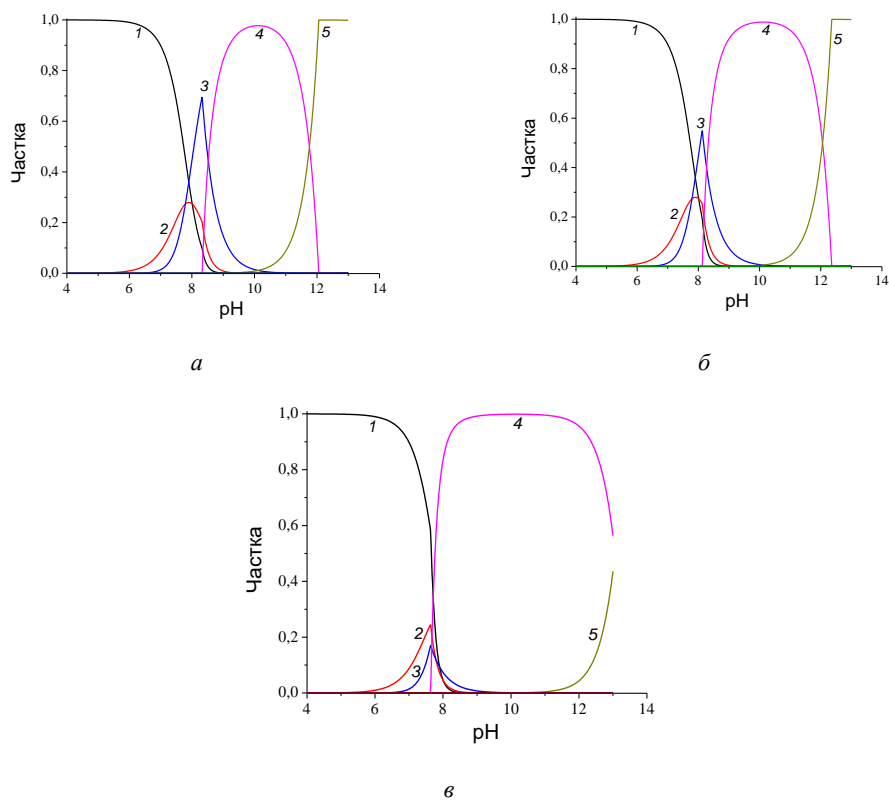


Рис. 2. Розподіл форм за: а)  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-6}$  М; б)  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-6}$  М; в)  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-5}$  М: 1 –  $Yb^{3+}$ ; 2 –  $YbOH^{2+}$ ; 3 –  $Yb(OH)_2^+$ ; 4 –  $Yb(OH)_3$ ; 5 –  $Yb(OH)_4^-$   
 Fig. 2. Dependence of the Yb(III) species fraction on pH, concentration of Yb(III) is а)  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-6}$  М; б)  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-6}$  М; в)  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-5}$  М: 1 –  $Yb^{3+}$ ; 2 –  $YbOH^{2+}$ ; 3 –  $Yb(OH)_2^+$ ; 4 –  $Yb(OH)_3$ ; 5 –  $Yb(OH)_4^-$

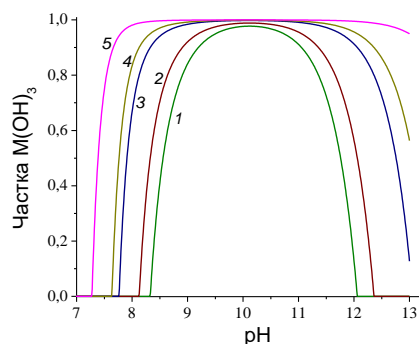


Рис. 3. Залежність частки  $Yb(OH)_3$  від pH: 1 –  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-6}$  М; 2 –  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-6}$  М; 3 –  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-5}$  М; 4 –  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-5}$  М; 5 –  $C_M = 5 \cdot 10^{-4}$  М  
 Fig. 3. Dependence of the fraction of  $Yb(OH)_3$  on pH: 1 –  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-6}$  М; 2 –  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-6}$  М; 3 –  $C_M = 2,89 \cdot 10^{-5}$  М; 4 –  $C_M = 5,78 \cdot 10^{-5}$  М; 5 –  $C_M = 5 \cdot 10^{-4}$  М

Відомо [17–19, 29], що інші лантаноїди – Eu(III), Gd(III), Ce(III) та Nd(III) – практично не сорбуються на закарпатському клиноптилоліті при рН 11,0. Це дає принципову можливість кількісно відділити Yb(III) від цих РЗЕ.

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів сильно залежать від його попередньої термічної обробки [13, 15, 17–22, 29]. Промиті дистильованою водою зразки природного клиноптилоліту нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год і після охолодження в ексікаторі визначали їх сорбційну ємність стосовно іонів Yb(III). Одержані результати наведено на рис. 4, з якого видно, що сорбційна ємність непрожареного природного клиноптилоліту є максимальною (10 мг/г). Попереднє прожарювання природної форми клиноптилоліту до 100 °С призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Yb(III). Відомо [30], що у закарпатському клиноптилоліті за температури  $\leq 100$  °С відбувається видалення поверхневої плівки рідкої води. Це зовнішньодифузійна область процесу термодесорбції. У цій області виділяється лише незначна частка вологи, зв'язаної з цеолітом, – у межах 1–2 %. Ймовірно, що саме ці процеси призводять до зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III).

За підвищення температури до 350 °С відбувається поступове зростання сорбційної ємності клиноптилоліту. Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, то, очевидно, збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клиноптилоліту, прожарених у температурному інтервалі 150–350 °С, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул цеолітної води, а також поверхневих силанольних груп (Si–OH), які, згідно з [31], утворюються за схемою:

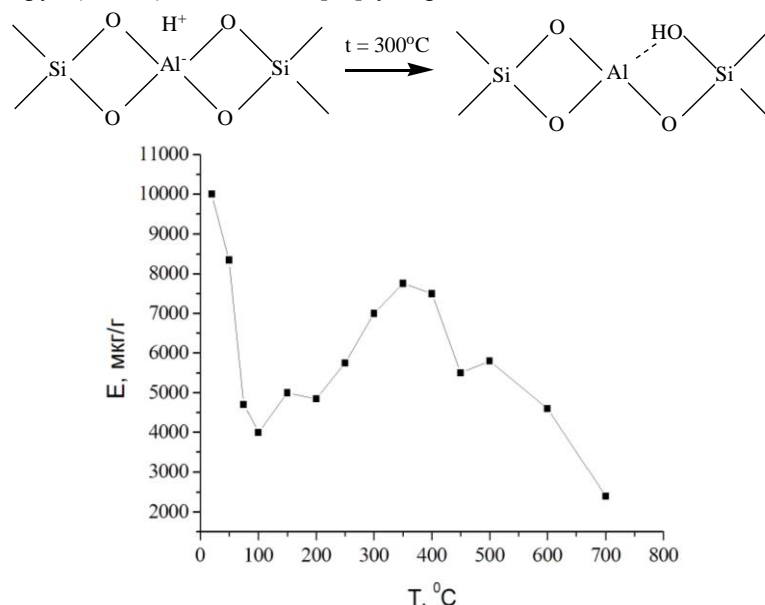


Рис. 4. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) від температури попередньої обробки сорбенту (рН 10,0;  $2,1 \cdot 10^{-4}$  М боратний буферний розчин;  $C_{Yb(III)} = 1,0$  мкг/мл)

Fig. 4. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite towards Yb(III) on thermal treatment (pH 10.0; concentration of Yb(III) is  $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ;  $2.1 \cdot 10^{-4}$  M borate buffer solution)

Незначне збільшення ефективності сорбції зразків клиноптилоліту, прожарених при 500 °С (рис. 4), пов'язане з утворенням у високотемпературній області силосанових зв'язків на місці тетраедричних вакансій [33]. Зменшення сорбційних властивостей клиноптилоліту за температур > 500 °С, на нашу думку, пояснюють процесами глибинного дегідроксилювання поверхні цеоліту та його аморфізацією, як показано в [21].

Важливим етапом досліджень є вибір ефективного десорбенту ітербію сконцентрованого на цеоліті. З цією метою апробовано розчини солей лужних металів (NaCl, KCl), підкислені розчини цих солей, а також розчин HCl. Результати десорбції (табл. 2) свідчать про те, що найкращим десорбентом ітербію є 1 М розчин NaCl, підкислений розчином HCl до pH 2,5. За допомогою нього можна десорбувати практично весь Yb(III), який сконцентровано на цеоліті.

Таблиця 2

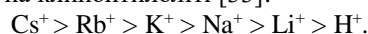
Ефективність десорбції Yb(III) з клиноптилоліту

Table 2

Desorption effectiveness of Yb(III) from clinoptilolite

Десорбент	Десорбція, %
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 2,5)	100
1 М KCl (підкислений HCl до pH 3,0)	92
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 3,0)	88
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 4,0)	70
1М KCl	50
1 М NaCl	45
HCl (pH 2,5)	15

Результати вивчення десорбції Yb(III) задовільно корелюють із відомим рядом селективності іонного обміну на клиноптилоліті [33]:



Підкислені розчини солей лужних металів забезпечують попереднє розчинення гідролізованих форм ітербію, адсорбованих на поверхні цеоліту, з подальшою десорбцією.

Досліджено вплив поширених іонів природних та стічних вод на концентрування ітербію(III) клиноптилолітом (табл. 3). Показано, що сорбція слідових кількостей Yb(III) на цьому природному сорбенті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод.

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Yb(III) ( $C_{\text{Yb(III)}} = 1 \text{ мкг/мл}$ )

Table 3

Influence of some ions on the maximum sorption capacity of clinoptilolite towards Yb(III) ( $C_{\text{Yb(III)}} = 1 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Yb(III)}}$
K <sup>+</sup>	1 000
Na <sup>+</sup>	1 200
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	150
Mg <sup>2+</sup>	200
Ca <sup>2+</sup>	30
Cl <sup>-</sup>	1 000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2 000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 000

Здатність закарпатського клиноптилоліту сорбувати як низькі, так і високі концентрації, його висока сорбційна ємність, наявність ефективного десорбенту дають підставу пропонувати цей поширений природний сорбент для вилучення іонів Yb(III) із водних розчинів, а також для концентрування іонів Yb(III) на стадії підготовки вод до аналізу.

На основі одержаних даних запропоновано методику концентрування слідових кількостей Yb(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням спектрофотометричним методом.

**Методика визначення.** Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм, промивають дистильованою водою і висушують за кімнатної температури. 0,5–2,0 л досліджуваної води підкислюють нітратною кислотою до рН~1 і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують крізь щільний паперовий фільтр “синя стрічка”. До фільтрату додають розчин NaOH до рН~7, потім боратний буферний розчин з рН 10,0. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об’ємі повинна становити  $2,1 \cdot 10^{-4}$  М. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 3 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Yb(III) проводять так: 15 мл 1 М розчину NaCl, підкисленого розчином HCl до рН 2,5, пропускають через патрон зі швидкістю 0,5 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об’ємом 25,0 мл. До елюату додають 5 мл бідистильованої води, розчин перемішують і за допомогою 1 М HCl встановлюють рН ~ 1. Об’єм розчину в мірній колбі доводять бідистильованою водою до мітки і перемішують. Вміст Yb(III) у розчині визначають фотометричним методом з арсеназо III. Згідно з цим методом, до досліджуваного розчину (рН~1) додають 2 мл свіжоприготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти, через 2 хв уводять 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 мл 5 % розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину з рН 3,5, 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розбавляють бідистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і встановлюють рН  $2,6 \pm 0,1$ . Переносять розчин у мірну колбу об’ємом 50,0 мл, доводять бідистильованою водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при 650 нм. Як розчин порівняння, використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Yb(III) (розчин “холостого” досліджу). Для побудови градуовального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об’єм стандартного розчину Yb(III) з розрахунку, щоб концентрації Yb(III) у кінцевому розчині становили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 мкг/мл. Запропоновану методику концентрування Yb(III) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з додатковим уведенням іонів Yb(III). Результати аналізу наведено у табл. 4.

#### 4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Yb(III) у динамічних умовах. Оптимальні умови сорбції такі: рН 10,0; швидкість пропускання розчину Yb(III) з концентрацією 0,5 мкг/мл – 5 мл/хв; діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм. Максимальне значення сорбційної



Таблиця 4

Результати визначення Ітербію у водопровідній воді  
(вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів), відібраній 20 вересня 2018 р.,  
а також у воді з додатковим уведенням Yb(III) ( $n = 3; P = 0,95$ )

Table 4

Results of determination of Ytterbium in tap water  
(Kyryla i Mefodiya Str., 6, Lviv), selected on September 20, 2018,  
and in water with an additional introduction of Yb(III) ( $n = 3; P = 0.95$ )

Уведено Yb(III), мкг/мл	Знайдено Yb(III), мкг/мл			$\bar{X}$	S	$\frac{t_a S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_a S}{\sqrt{n}}$
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				
0	0	0	0	0			
1,00	0,99	0,97	0,98	0,98	0,01	0,02	0,98±0,02
0,50	0,52	0,49	0,47	0,49	0,03	0,07	0,49±0,07
0,10	0,13	0,084	0,081	0,098	0,03	0,07	0,098±0,07
0,05	0,055	0,039	0,070	0,055	0,02	0,05	0,055±0,05

ємності непрожареного закарпатського клиноптилоліту стосовно Yb(III) становить 13,2 мг/г. Для забезпечення сталості рН, а отже, і поліпшення метрологічних характеристик концентрування під час підготовки досліджуваних розчинів до аналізу, використовували боратний буферний розчин. Використання буферного розчину забезпечує сталу іонну силу розчину, що мінімізує вплив різноманітних домішок на процес концентрування Yb(III). Ефективним десорбентом ітербію є 1 М NaCl, підкислений розчином HCl до рН 2,5.

Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Yb(III) в режимі твердофазової екстракції під час спектрофотометричного аналізу вод. Результати аналізу засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Yb(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води, оскільки її макрокомпоненти практично не впливають на повноту вилучення слідових кількостей Ітербію, який уведено до води.

1. *Perepelytsia O. P.* Ecochemistry and endoecology of elements: Environmental protection guide. Kyiv.: NUHT, Ecohim, 2004 (in Ukrainian).
2. *Tan X., Ren X., Chen C., Wang X.* Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces // *Trend. Anal. Chem.* 2014. Vol. 61. P. 107–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.010>
3. *Fisher A., Kara D.* Determination of rare earth elements in natural water samples-A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies // *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 935. P. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
4. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. Sorption – luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite // *Talanta.* 2017. Vol. 174. P. 486–492. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.052>

5. *Nefzi H., Abderrabba M., Ayadi S., Labidi J.* Formation of Palygorskite Clay from Treated Diatomite and its Application for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution // *Water*. 2018. Vol. 10. P. 1257–1272.  
DOI: <https://doi.org/10.3390/w10091257>
6. *Chen Sh., Xiao M., Lu D.* et al. Carbon Nanofibers as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Preconcentration of Trace Rare Earth Element and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry // *Analytical Letters*. 2007. Vol. 40:11. P. 2105–2115.  
DOI: <https://doi.org/10.1080/00032710701567113>
7. *Zhang Y., Zhong C., Zhang Q.* et al. Graphene oxide – TiO<sub>2</sub> composite as novel adsorbent for preconcentration of heavy metals and rare earth element in environmental samples followed by on inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5. P. 5996–6005.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ra13333a>
8. *Hassan J., Zari N.* et al. Determination of Rare Earth Elements in Environmental Samples by Solid Phase Extraction ICP OES // *J. Anal. Chem.* 2016. Vol. 71. P. 365–371. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1061934816020052>
9. *Liang P., Chen X.* Preconcentration of Rare Earth Elements on Silica Gel Loaded with PMBP Prior to Their Determination by ICP-AES // *Analytical Sciences* // 2005. Vol. 21. P. 1185–1188. DOI: <https://doi.org/10.2116/analsci.21.1185>
10. *Majdan M., Gladysz-Plaska A., Pikus S.* et al. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the Zeolite A // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 702. P. 95–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.016>
11. *Gladysz-Plaska A., Majdan M., Pikus S.* Adsorption of the lanthanides on mordenite from nitrate medium // *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008. Vol. 317. P. 409–423.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.050>
12. *Pasinli T., Eroğlu A. E. Shahvan T.* Preconcentration and spectrometric determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma emission spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2005. Vol. 547. P. 42–49.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.076>
13. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. No. 2. P. 125–134.
14. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E. Penchov V. Z.* et al. Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits. *Khim Technol Vody*. 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140 (in Russian).
15. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on acid-modified Transcarpathian Mordenite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14, No. 5. P. 267–277.
16. *Marchenko Z.* Photometric determination of elements. Moscow: Mir, 1971 (in Russian).
17. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Derev'yanko M.* et al. Adsorption of Eu(III) on Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 170–179 (in Ukrainian).
18. *Stashkiv O. D., Vasylechko V. O., Patsay I. O.* et al. Preconcentration of the Gd(III) on Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2018. Vol. 59, Pt. 1. P. 196–209 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.196>

19. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Mel'nyk A., Kalychak Ya.* Preconcentration and determination of cerium using Transcarpathian clinoptilolite // *Nauk. Zapysky NaUKMA Khim Nauky Technol.* 2011. Vol. 118. P. 10–16 (in Ukrainian).
20. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples // *Chem. Central J.* 2015. Vol. 9, No. 1:45. 7 p. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0118-z>
21. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003. Vol. 60. P. 183–196. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(03\)00376-7](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(03)00376-7)
22. *Vasylechko V. O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V.* Acid – Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions // *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 230. P. 8–13. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.8.23>
23. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013. Vol. 167. P. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.021>
24. *Usherenko L. N., Skorik N. A.* Study of the hydrolysis of rare earth ions, yttrium, scandium and thorium in water and water-ethanol mixtures // *Zh. Neorgan. Khim.* 1972. Vol. 17, No. 11. P. 2918–2921 (in Russian).
25. *Frolova U. K., Kumok V. N., Serebrennikov V. V.* Hydrolysis of ions of rare earth elements and yttrium in aqueous solutions // *Izvestiya VUZ USSR Khim & Khim Technol.* 1966. Vol. 9, No. 2. P. 176–179 (in Russian).
26. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., N'evskaya Ye. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Atomizdat. Moscow, 1979 (in Russian).
27. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.
28. *Rizkalla E. N., Choppin G. R.* in: K. A. Gshneider, Jr. and L. Eyring (Eds.) Hydration and hydrolysis of lanthanides. Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth. Elsevier. Amsterdam, 1991. Vol. 15. P. 393–442.
29. *Vasylechko V. O., Stechyńska E. T., Stashkiv O. D.* et al. Sorption of Neodymium and Gadolinium on Transcarpathian Clinoptilolite // *Acta Physica Polonica A.* 2018. Vol. 133, No 4. P. 794–797. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.794>
30. *Zakordonskiy V., Vasylechko V., Staszczuk P., Gryshchouk G.* Water thermodesorbition and adsorbition properties of the Transcarpathian zeolites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Vol. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
31. *Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH<sub>4</sub>-clinoptilolite. Part 1 // *Zeolites.* 1996. Vol. 16. P. 301–308.
32. *Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH<sub>4</sub>-clinoptilolite. Part 2 // *Zeolites.* 1996. Vol. 16. P. 309–312.
33. *Ambruster T.* in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21<sup>st</sup> Century, Studies in Surface Science and Catalysis.* Vol. 135. Part C. Elsevier. Amsterdam, 2001. P. 13.

**PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF THE Yb(III) USING  
TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE****O. Stashkiv<sup>1\*</sup>, V. Vasylechko<sup>1,2</sup>, I. Patsay<sup>1</sup>, G. Gryshchouk<sup>1</sup>***<sup>1</sup>Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;**<sup>2</sup>Lviv University of Trade and Economics,  
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine  
e-mail: olgastashkiv@ukr.net*

The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Yb(III) under dynamic conditions have been studied. It is shown that the most effective sorption of this REE occurs from low alkaline solution (pH 10.0). The buffer solution has been used to maintain the constant value of pH, which permits to improve metrological characteristics of the preconcentration methods of Yb. Moreover, in this case the constant ionic strength minimizes influence of other water components on the sorption process of Yb(III) ions. The trace amounts of Yb(III) are sorbed most effectively with borate buffer solution. The final concentration of the borate buffer in the sample solution is  $2.1 \cdot 10^{-4}$  M. It is known that such rare elements as Nd(III), Ce(III), Eu(III) and Gd(III) practically are not sorbed on Transcarpathian clinoptilolite from the solutions at pH 11.0. The differences in the sorption mechanisms of these REE give an opportunity to selectively preconcentrate Yb(III) from the solutions (pH 11.0) containing Nd(III), Ce(III), Eu(III) and Gd(III). Ytterbium is sorbed with the best efficiency on the uncalcined clinoptilolite samples.

The calculation of the distribution of different forms of Yb(III) in aqueous solutions depending on pH at various values of the total concentration has been carried out. The sorption capacity of clinoptilolite under optimal conditions (diameter grains of sorbent – 0.200–0.315 mm; pH 10.0; low rate of the solution of Yb(III) with the concentration of  $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  through the sorbent –  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) is  $13.2 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . The influence of the most common water ions on the preconcentration of Yb(III) on Transcarpathian clinoptilolite has been established. The most effective desorbent of Yb(III) from the clinoptilolite is 1 M solution of NaCl, acidified with hydrochloric acid to pH 2.5, which provides a 100 % withdrawal of Yb from the zeolite matrix. The solid-phase extraction procedure with natural Transcarpathian clinoptilolite has been proposed for the preconcentration of trace amounts of Yb(III) ions from aqueous solutions for a final spectrophotometric determination using arsenazo III.

*Keywords:* sorption, ytterbium, solid phase extraction, clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2018

Прийнята до друку 23.01.2019