

УДК 543.054.66.081.312.546.732

КОНЦЕНТРУВАННЯ КОБАЛЬТУ З ВИКОРИСТАННЯМ МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Г. Сак^{1*}, В. Василечко^{1,2}, Г. Грищук¹, Я. Каличак¹, Я. Ломницька¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

²Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна
e-mail: galinarubay1991@gmail.com

Вивчено сорбційні властивості Na- та H-форм закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей іонів Co(II) у динамічних умовах. Найефективнішою кислотою-модифікатором виявилась 0,5 М HNO₃. В оптимальних умовах сорбційна ємність Na- та H-клиноптилоліту становить 3,25 і 2,85 мг/г, відповідно. Досліджено вплив pH розчину та температури попередньої обробки зразків сорбентів на сорбційну ємність модифікованих форм клиноптилоліту. Найкращими десорбентами Co(II) є 4,5 М HNO₃ та 1 М NaCl, підкислений розчином HCl до pH 4, які забезпечують практично повне вилучення Кобальту з Na- та H-клиноптилоліту. Розроблено методики концентрування слідових кількостей Co з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього важкого металу атомно-абсорбційним методом.

Ключові слова: сорбція, твердофазова екстракція, Кобальт, Na-клиноптилоліт, H-клиноптилоліт.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6101.152>

1. Вступ

Кобальт належить до мікроелементів природних вод і входить до складу біометалів, які є каталізаторами біохімічних процесів в організмі людини, тварини і рослин. Вміст Кобальту в незабруднених природних водах є у межах 0,5–100 мкг Со/л [1]. Проте якщо його концентрація перевищує гранично допустимі (ГДК), то цей елемент виявляє токсичні властивості. Є припущення [2], що верхній біогеохімічний поріг екологічної толерантності по Кобальту для пелагіалі океану становить лише 1 мкг/л, а для внутрішніх шарів – 5 мкг/л. У питній воді вміст Со не повинен перевищувати 0,1 мг/л [3], а ГДК Со для води рибогосподарських водойм становить 0,01 мг/л [1]. Небезпечними є також підвищений вміст Со у продуктах харчування. ГДК Кобальту в овочах та землі становить 1 мг/кг. Реальну небезпеку для живих організмів несуть слідові кількості довгоживучого радіоактивного ізотопу Со-60 (γ-випромінювач) техногенного походження, який потрапляє у поверхневі води суходолу. Тому під час аналітичного контролю вод та інших об'єктів потрібно визначати низькі концентрації Со, а це часто потребує проведення попередньої пробопідготовки, зокрема концентрування, вилучення і/або розділення слідових кількостей Со. Для цих цілей щораз більше використовують метод твердофазової

екстракції. Актуальним є також очищення вод від цього токсичного елемента, а також регенерація Co з технологічних розчинів. Вирішення цих проблем пов'язане з використанням ефективних селективних сорбентів Кобальту.

Відомими сорбентами Co(II) є композиції на основі силікагелю [4–6], пінополіуретану [7], хітозан [8], силіційорганічні сполуки [9], глини [6, 10–12], синтетичні [13] та природні цеоліти. Автори [12, 14–16] у статичних умовах дослідили сорбційні властивості природного та кислотного модифікованого закарпатського клиноптилоліту, а також його Na-форми стосовно високих концентрацій Co^{2+} . Сорбційні властивості природної форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Co^{2+} (250 нг/мл) у динамічних умовах досліджено раніше й описано в [26].

Унікальність природних цеолітів полягає не лише у високій ефективності та селективності сорбційних процесів стосовно важких металів, а й у широких можливостях проведення модифікування цих мінералів з метою зміни їхніх властивостей у потрібному напрямі. Відомо [12, 14, 16, 22, 24, 25], що H- та Na-форми найпоширенішого природного цеоліту – клиноптилоліту – суттєво відрізняються від немодифікованого клиноптилоліту сорбційними властивостями і переважно виявляють вищу сорбційну ємність стосовно іонів Co(II).

Мета нашої праці – вивчити сорбційні властивості H- та Na-форм закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Кобальту у водних розчинах і дослідити можливість використання цих сорбентів у 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 мг/г [27]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий склад: SiO_2 – 67,29; Al_2O_3 – 12,32; TiO_2 – 0,26; Fe_2O_3 – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na_2O – 0,66; K_2O – 2,76; H_2O – 10,90 [28].

Кислотне модифікування клиноптилоліту проводили так: зразки клиноптилоліту обробляли 200 мл розчину кислоти відповідної концентрації впродовж 24 год. Згідно з [29], 24-годинний контакт закарпатського клиноптилоліту з розчинами кислот забезпечує максимальну активність цього цеоліту. Після цього відмивали цеоліт від аніонів, висушували за кімнатної температури і застосовували для експерименту.

Na-форму клиноптилоліту одержували згідно з [30]. Зразок клиноптилоліту обробляли 0,25 М розчином HCl за кімнатної температури впродовж 4 год. Після чого зразки відмивали дистильованою водою для видалення слідів кислоти і переводили в Na-форму 7–8-кратною обробкою (інтервал 1–1,5 год) 1 М розчином NaCl з наступною відмивкою дистильованою водою від Cl^- іона (реакція з $AgNO_3$). Зразки Na-клиноптилоліту сушили за кімнатної температури. Проведені раніше [31] термогравіметричні дослідження показали, що ТГ та ДТГ термограми непрожарених зразків природного закарпатського клиноптилоліту та його Na-форми є практично ідентичними. Проте Na-форма клиноптилоліту має більш розвинену ефективну поверхню, зайняту фізично та хемосорбованою молекулярною водою.

Стандартний розчин Co(II) з $T_{(Co^{2+})} = 1,0$ мг/мл готували розчиненням металічного Кобальту (чистота 99,9 %) в 5 мл 7 М HNO_3 і подальшим розведенням розчину бідистильованою водою у мірній колбі об'ємом 100 мл. Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Розчини реактивів готували на бідистилляті.

Процеси сорбції і десорбції Co(II) вивчали в динамічних умовах за кімнатної температури.

Сорбційні властивості модифікованих форм клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Co(II) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження в динамічних умовах детально описано в [32]. Момент проскакування Co(II) визначали фотометрично за допомогою нітрито-*R*-солі при 400 нм [26, 33]. Серед інших фотометричних методик визначення Кобальту ця методика є однією з найчутливіших ($C_H = 25$ нг/мл).

Десорбцію сконцентрованого на модифікованих формах клиноптилоліту кобальту проводили пропусканням 15 мл розчину десорбенту через концентрувальний патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Детальну процедуру десорбції Кобальту описано в [26]. Вміст десорбованого Co(II) в розчині визначали атомно-адсорбційно у полумєневому варіанті (пропан–бутан–повітря) при $\lambda = 240,7$ нм на спектрофотометрі AAS-1N методом градуйованого графіка та методом добавок ($C_H = 0,5$ мкг/мл).

3. Результати досліджень та їх обговорення

Сорбційні властивості кислотного модифікованих цеолітів залежать від природи і концентрації кислот, які використовують для модифікації [29, 34, 35]. Особливості процесів кислотної модифікації закарпатського клиноптилоліту описано в процесах [15, 29, 35–37]. Для урахування впливу природи та концентрації кислоти на модифікацію цеоліту вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту, модифікованого розчинами з різною концентрацією хлоридної, нітратної та сульфатної кислот. З'ясовано, що не всі досліджені мінеральні кислоти є ефективними модифікаторами закарпатського клиноптилоліту стосовно його сорбційної здатності до іонів Co(II). Зокрема, сорбційна ємність зразків клиноптилоліту, модифікованого розчинами H_2SO_4 , є на порядок нижчою порівняно зі зразками цеоліту, модифікованого розчинами HCl та HNO_3 (рис. 1).

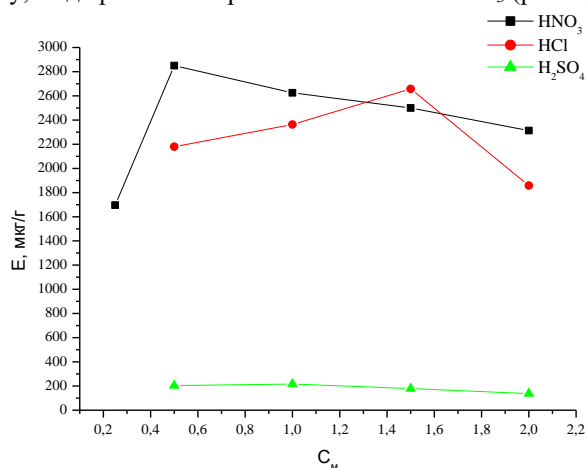


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності H-форми клиноптилоліту від концентрації кислоти-модифікатора (рН 7,0; $V=5,0$ мл/хв; $C_{Co(II)} = 0,25$ мкг/мл)

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of the H-form of clinoptilolite on the concentration of the acid-modifier (pH 7.0; $V = 5.0$ mL·min⁻¹; $C_{Co(II)} = 0.25$ μg/mL⁻¹)

Проте у всіх випадках найефективнішими виявлялись зразки клиноптилоліту, оброблені розведеними розчинами кислот (0,5–1,5 М). Під час обробки клиноптилоліту розведеними (0,1–1,5 М) розчинами кислот відбувається іонний обмін без суттєвого деалюмініювання цеоліту і без помітного впливу на його структуру [29, 38].

Зразки клиноптилоліту, оброблені розчинами HNO_3 , є дещо ефективнішими стосовно сорбції Co(II) , ніж кислотно модифіковані зразки цього цеоліту, одержані за допомогою розчинів HCl (рис. 1). Тому у подальших дослідженнях використовували кислотно модифіковані зразки клиноптилоліту, одержані його обробкою 0,5 М розчином HNO_3 .

Вивчено сорбцію Co(II) на Н- та Na-формах клиноптилоліту залежно від кислотності середовища (рис. 2). Потрібне значення рН розчинів солі Co(II) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO_3 . Як бачимо з рис. 2, обидві модифіковані форми клиноптилоліту найефективніше сорбують Co(II) з нейтральних розчинів при рН 7,0. Характер кривих залежності сорбційної ємності Н- та Na-форм клиноптилоліту від рН розчину в кислій області є практично однаковий. Водночас, у лужній області характер цих кривих помітно відрізняється. Зокрема, сорбційна ємність Н-клиноптилоліту при рН 10,0 є лише на 20 % менша від максимальної сорбційної ємності, а зразки Na-клиноптилоліту практично не сорбують Co(II) з розчинів при рН 10,0. На нашу думку, такий характер процесу сорбції Co(II) зумовлений особливостями хімії поверхні сорбентів, формами знаходження Co(II) у водних розчинах, а також різною здатністю структур модифікованих форм клиноптилоліту до додаткового гідролізу Co(II) .

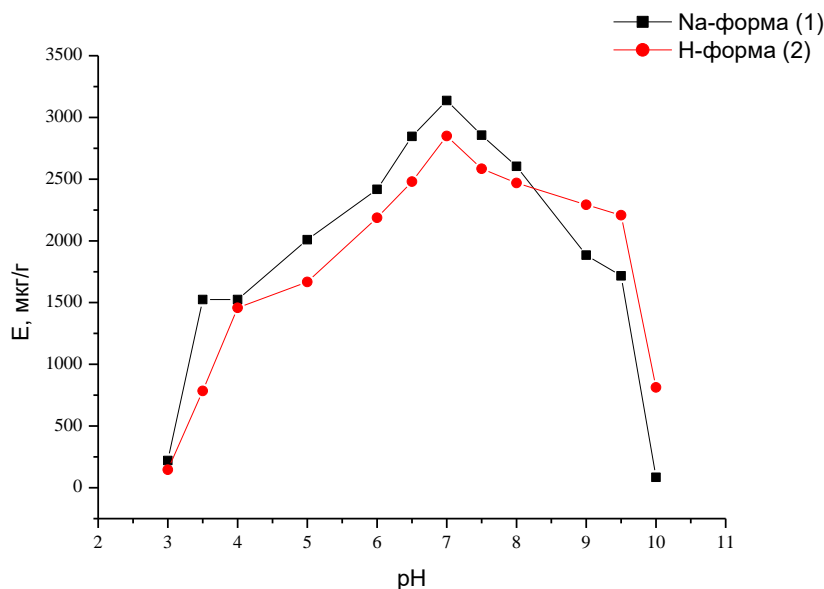


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності Na-клиноптилоліту (1) та Н-клиноптилоліту (2) стосовно Co(II) від рН розчину ($C_{\text{Co(II)}} = 0,25$ мкг/мл)

Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of Na-clinoptilolite (1) and H-clinoptilolite (2) towards Co(II) on pH value of the aqueous solution (concentration of Co(II) – $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Відомо, що адсорбційно-активними центрами цеолітів стосовно важких металів є переважно –ОН групи, а саме за сорбцію Со (II) відповідають передусім Si–O(H)–Si, Si–O(H)–Al, а також групи Si–O–Si і Si–O–Al. За низьких значень рН дисоціація поверхневих гідроксильних груп практично повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності модифікованих форм клиноптилоліту стосовно іонів Со(II). З підвищенням рН розчину дисоціація поверхневих ОН–груп зростає, одночасно збільшується сорбція Со(II). У слабкокислих та нейтральних розчинах слідових кількостей Co^{2+} немає гідролізованих форм цього катіона. У слабколужних розчинах поряд з Co^{2+} існують розчинні гідролізовані форми $CoOH^+$ та $Co(OH)_2$, а в розчинах з $pH > 10$ негідролізованої форми Co^{2+} практично не залишається [39]. Проте в лужних розчинах уже можуть утворюватись й аніонні гідролізовані форми $Co(OH)_3^-$ та $Co(OH)_4^{2-}$, які не сорбуються цеолітними зразками. Оскільки мікросередовище в структурі Na-клиноптилоліту має значно вище значення рН порівняно зі середовищем структури H-клиноптилоліту, то, ймовірно, що катіонні та нейтральні гідролізовані форми Со(II), які існують у розчинах при рН 10, попадаючи в структуру Na-клиноптилоліту, перетворюються в аніонні гідролізовані форми Со(II) і не затримуються в структурі цього сорбенту. З урахуванням одержаних результатів стосовно сорбції Со(II) з розчинів різної кислотності (рис. 2) можна стверджувати, що H- та Na-форми закарпатського клиноптилоліту найефективніше сорбують негідролізовані форми Co^{2+} . Автори праці [14] на підставі визначеної теплоти іонного обміну Co^{2+} на Na-формі закарпатського клиноптилоліту також стверджують про сорбцію негідролізованої катіонної форми Co^{2+} , а саме його дигідрату $Co^{2+}(H_2O)_2$.

Сорбційні властивості Na- та H-форм закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів сильно залежать від їхньої попередньої термічної обробки [29, 31, 35, 37]. Тому промиті дистильованою водою зразки Na- та H-форм клиноптилоліту нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год і після охолодження в ексикаторі визначали їх сорбційну ємність стосовно іонів Со(II).

Одержані результати зображено на рис. 3. Характер кривих залежності для обох форм клиноптилоліту загалом є подібний. Для Na-клиноптилоліту виділяють три максимуми за температур 150, 300 і 600 °С. На кривій залежності для H-клиноптилоліту простежується плато в інтервалі температур 125–150 °С і два невеликі максимуми за температур 350 і 600 °С. Проте у всіх випадках сорбційна ємність прожарених модифікованих зразків клиноптилоліту не перевищує значень сорбційної ємності непрожарених зразків. Характер таких залежностей певно мірою зумовлений процесами термодесорбції цеолітної води, які відбуваються поетапно [40], а також частковими структурними змінами модифікованих форм клиноптилоліту, які відбуваються під час прожарювання зразків [29, 41, 42].

Незайнята катіонами велика частина порожнин у кристалічній ґратці природних цеолітів заповнена молекулами води. Вміст води коливається в певних межах залежно від характеру обмінних катіонів та умов кристалізації. У звичайних умовах молекули води заповнюють весь вільний об'єм каналів і порожнин цеолітної структури. Вода є характерною складовою природних цеолітів та їх модифікованих форм і впливає на сорбційні властивості цих алюмосилікатів.

За температур ≤ 100 °С відбувається перша стадія термодесорбції води з поверхні клиноптилоліту, яка характеризується низьким енергетичним бар'єром, величина якого не залежить від природи поверхні. Цю стадію можна розглядати як видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води [40]. Ймовірно, що саме ці процеси призводять до зменшення сорбційної ємності модифікованих форм клиноптилоліту стосовно Со(II).

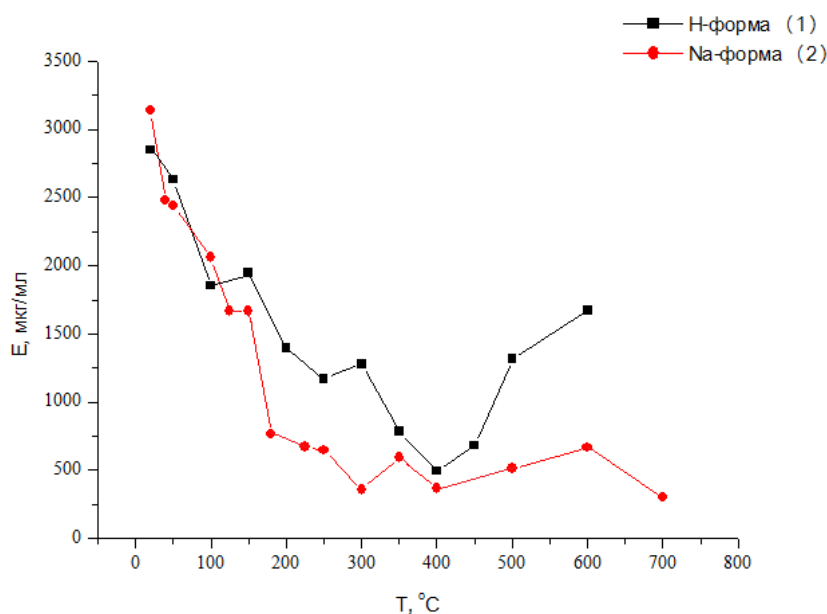


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності Н-клиноптилоліту (1) та Na-клиноптилоліту (2) стосовно Co(II) від температури попередньої обробки сорбенту (pH 7,0; $C_{Co(II)} = 0,25$ мкг/мл)

Fig. 3. Dependence of the sorption capacity of H-clinoptilolite (1) and Na-clinoptilolite (2) towards Co(II) on thermal treatment (pH 7.0; concentration of Co(II) – $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

На фоні загального зменшення сорбційної ємності модифікованих форм клиноптилоліту стосовно Co(II) в низькотемпературному інтервалі простежується незначний максимум (для Na-форми) і плато (для H-форми) за температур 125–150 °C (рис. 3). Ці значення температур входять у температурну область другої стадії термодесорбції води з поверхні клиноптилоліту. Друга стадія вносить визначальний вклад у процес термодесорбції і характеризується високим значенням енергії активації, що свідчить про явно виражений активаційний механізм цього процесу. Ця стадія пов'язана з видаленням капілярно зв'язаної води з мезопор і капілярів [40], що, ймовірно, сприяє сорбції Co(II).

Максимуми за температур 300–350 °C і 600 °C на кривих залежностей сорбційної ємності від температури попереднього прожарювання зразків Na- та H-клиноптилоліту ми пов'язуємо зі структурними змінами модифікованих цеолітних форм. Зокрема, у зразках клиноптилоліту, прожарених в температурному інтервалі 300–350 °C, збільшується кількість поверхневих силанольних груп (Si–OH) [41], які відповідальні за сорбцію. За температури 600 °C на місці тетраедричних алюмоокисневих вакансій, які з'являються під час часткової аморфізації клиноптилоліту, утворюються силосанові зв'язки (Si–O–Si) [42], які також сприяють сорбції важких металів.

Поряд із з'ясуванням оптимальних умов сорбції Co(II) на Na- та H-формах клиноптилоліту важливими етапами досліджень є вибір ефективних десорбентів сконцентрованого Co(II) на цих сорбентах з подальшим визначенням цього важкого металу. Як десорбенти використовували розчини HCl, HNO₃, H₂SO₄, NH₄OH, а також 1 M розчини RbNO₃, CsNO₃, KNO₃, підкислені розчином HNO₃ до pH 4,0 та 1 M NaCl,

підкислений розчином HCl до pH 4,0. Результати дослідження (табл. 1) свідчать про те, що достатньо ефективними десорбентами Co(II) з Na-клинотилоліту є як розчини кислот, так і підкислені розчини солей лужних металів. Серед цих десорбентів найефективнішим є 4,5 М розчин HNO₃, який забезпечує 97 % десорбції Co(II). Для H-клинотилоліту ефективними десорбентами Co(II) виявились підкислені солі лужних металів. Зокрема, 1 М розчин NaCl, підкислений розчином HCl до pH 4,0, забезпечує 100 % вилучення Co(II) з кислотно модифікованого клинотилоліту.

Таблиця 1

Ефективність десорбції Co(II) з Na- та H-клинотилоліту

Table 1

Desorption effectiveness of Co(II) from Na- and H-clinoptilolite

Десорбент	Десорбція (Na-форма), %	Десорбція (H-форма), %
HNO ₃ , 4,5 М	97	65
HNO ₃ , 7,0 М	87	56
RbNO ₃ , 1,0 М (pH 4)	82	80
CsNO ₃ , 1,0 М (pH 4)	82	–
NaCl, 1,0 М (pH 4)	82	100
KNO ₃ , 1,0 М (pH 4)	82	67
HCl, 4,5 М	72	56
HCl, 7,0 М	66	56
H ₂ SO ₄ , 4,5 М	26	34
NaOH, 0,5 М	–	11
NH ₄ OH, 7 М	–	11

Оскільки Na- та H-клинотилоліт найефективніше сорбує Co(II) з нейтральних розчинів (pH 7,0), то для забезпечення сталості pH, 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 Co(II). Визначено, що в середовищі універсального буферного розчину сорбційна ємність модифікованих форм клинотилоліту стосовно Co(II) зменшується у три рази, в середовищі фосфатного буферного розчину – у два, а на фоні уротропінового розчину ($1,4 \cdot 10^{-2}$ М) – у півтора раза. За подальших досліджень використовували уротропіновий буферний розчин.

Досліджено вплив поширених іонів вод на максимальну сорбційну ємність Na- та H-клинотилоліту стосовно Co(II) (табл. 2). З'ясовано, що сорбція слідових кількостей Co (II) на модифікованих формах клинотилоліту відбувається на фоні основних компонентів вод. Дещо вищою є селективність концентрування Co(II) на Na-клинотилоліті в присутності Ca²⁺ та Mg²⁺. Порівняно з природною формою клинотилоліту [26] допустимі співвідношення ($C_{\text{іон}}/C_{\text{Co(II)}}$) поширених іонів вод під час концентрування Co(II) на Na- та H-клинотилоліті є в 1,5–4 рази більшими.

На підставі узагальнення результатів досліджень бачимо, що максимальне значення сорбційної ємності модифікованих форм закарпатського клинотилоліту стосовно Co(II) становить 3,25 мг/г (Na-клинотилоліт) і 2,85 мг/г (H-клинотилоліт) (див. рис. 2, 3), що перевищує значення сорбційної ємності природної форми цього цеоліту [26] в 1,5 та 1,3 раза, відповідно.

Таблиця 2

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність Na- та H-клинотилоліту стосовно Co(II) ($C_{Co(II)} = 0,25$ мкг/мл)

Table 2

Influence of some ions on the maximum sorption capacity of Na- and H-clinoptilolite towards Co(II) (concentration of Co(II) – $0.25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{(\text{іон})}/C_{Co(II)}$	
	Na-форма клинотилоліту	H-форма клинотилоліту
Na ⁺	20	20
K ⁺	20	20
NH ₄ ⁺	15	15
Zn ²⁺	15	15
Ca ²⁺	20	15
Mg ²⁺	20	15
Ni ²⁺	5	5

Здатність модифікованих форм закарпатського клинотилоліту сорбувати слідові кількості Co(II), висока сорбційна ємність і наявність ефективних десорбентів дають підстави пропонувати ці сорбенти для очищення вод від іонів Co(II), у тім числі радіоактивного ізотопу ⁶⁰Co, а також для концентрування Co(II) на стадії підготовки вод до аналізу.

Запропоновано методики концентрування слідових кількостей Co(II) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням атомно-абсорбційним методом.

Методика визначення з використанням Na-клинотилоліту. 0,5–2,0 л досліджуваної води підкислюють HNO₃ до pH ~1 і нагрівають на піщаній бані впродовж години, тоді фільтрують крізь щільний паперовий фільтр “синя стрічка”. До фільтрату додають розчин NaOH до pH ~7, згодом розчин уротропіну. Концентрація уротропіну в кінцевому об’ємі повинна становити $1,4 \cdot 10^{-2}$ М. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений фракцією Na-клинотилоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм масою 0,6 г, зі швидкістю 3 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Co(II) проводять так: через патрон послідовно пропускають 15 мл розчину 4,5 М HNO₃ кімнатної температури і 15 мл підігрітого 50–80 °С цього розчину зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу ємністю 50,0 мл. Об’єм розчину в мірній колбі доводять бідистильованою водою до позначки і перемішують. Вміст Co(II) у розчині визначають атомно-абсорбційним методом.

Методика визначення з використанням H-клинотилоліту (кислота-модифікатор – 0,5 М HNO₃). Підготовку досліджуваної води роблять аналогічно, як й у випадку методики з використанням Na-клинотилоліту. Далі цей розчин пропускають через концентрувальний патрон, наповнений H-клинотилолітом, зі швидкістю 3 мл/хв. Діаметр гранул і маса H-клинотилоліту такі самі, як й у випадку використання Na-клинотилоліту. Після пропускання через патрон 50 мл бідистильованої води зі швидкістю 3 мл/хв виконують десорбцію Co(II) так: через патрон послідовно пропускають 15 мл розчину 1 М NaCl, підкисленого розчином HCl до pH 4,0, і 15 мл підігрітого до ~50 °С розчину 4,5 М HNO₃ зі швидкістю 1 мл/хв.

Елюат збирають у мірну колбу ємністю 50,0 мл та бідистильованою водою, об'єм розчину доводять до позначки і перемішують. Вміст Co(II) у розчині визначають атомно-абсорбційним методом.

Запропоновані методики концентрування Co (II) апробовано під час аналізу водопровідної води, відібраної по вул. Кирила і Мефодія, 6 м. Львова. Результати аналізу водопровідної води, а також води з додатковим уведенням іонів Co^{2+} наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення Кобальту у водопровідній воді (вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів), відібраної 12 травня 2015 р., а також у воді з додатковим уведенням іонів Co(II) ($n = 3, P = 0,95$)

Table 3

Results of determination of Cobalt in tap water (Kyryla i Mefodiya St., 6, Lviv), selected on May 12, 2015, and in water with additional introduction of Co (II) ($n = 3, P = 0.95$)

Уведено Co(II), нг/мл	Знайдено Co(II), нг/мл			\bar{X}	S	$\frac{t_a S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_a S}{\sqrt{n}}$
	X_1	X_2	X_3				
Na-клинотилоліт							
0	0	0	0				
200	147	150	153	150	3	7	150 ± 7
80	60	59	61	60	1	2	60 ± 2
H-клинотилоліт							
0	0	0	0				
200	146	144	148	146	2	5	146 ± 5
80	58	57	59	58	1	2	58 ± 2

Дещо занижені результати визначення Co у воді, ймовірно, пов'язані з частковими втратами цього важкого металу під час процесів сорбції і десорбції. Ефективність вилучення слідових кількостей Co(II) із водопровідної води у запропонованих умовах сорбції і десорбції становить 72–75 %.

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості Na- та H-форм закарпатського клинотилоліту стосовно слідових кількостей Co(II) у динамічних умовах. Під час одержання зразків H-клинотилоліту найефективнішою кислотою-модифікатором виявилась 0,5 М HNO_3 . Оптимальні умови сорбції для обох модифікованих форм клинотилоліту є такі: рН 7,0; швидкість пропускання розчину Co(II) з концентрацією 0,25 мг/мл – 5 мл/хв; діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм. Максимальне значення сорбційної ємності непрожареного Na- та H-клинотилоліту стосовно Co(II) становить 3,25 і 2,85 мг/г, відповідно, що перевищує значення сорбційної ємності природної форми цього цеоліту в 1,5 та 1,3 раза.

Ефективним десорбентом Кобальту з Na-клинотилоліту є розчин 4,5 М HNO_3 . Із H-клинотилоліту Co(II) найліпше десорбується розчином 1 М NaCl, який підкислений HCl до рН 4. За допомогою цих елюентів можна десорбувати 97–100 % Кобальту, що сконцентрований на модифікованих формах клинотилоліту. Для забезпечення сталості рН та іонної сили розчину використовували уротропіновий буферний розчин. Запропоновано методики концентрування слідових кількостей Co(II) у режимі твердофазової екстракції з використанням Na- та H-клинотилоліту під час атомно-абсорбційного аналізу вод.

1. *Nabivanets B. Y., Osadchyi V. I., Osadcha N. M., Nabivanets Yu. B.* Analytical chemistry of surface water. Kyiv: Naukova Dumka, 2007 (in Ukrainian).
2. *Perepelytsia O. P.* Ecochemistry and endoecology of elements: Environmental protection guide. Kyiv: NUHT, Ecohim, 2004 (in Ukrainian).
3. State sanitary rules and rules “Hygienic requirements for the driver of drinking, recognize-czech for housing”. MOH of Ukraine. Order of May 12. 2010. No. 400 (in Ukrainian).
4. *Tabenska T. V., Zaporozhets O. A., Boryak A. K., Voznenko I. V., Zhukova K. M.* Sorption of cobalt (III) by silica gel modified with 1-nitroso-2-naphthol and its analytical application // Ukr. Chem J. 2000. Vol. 66, No. 1. P. 41–44 (in Ukrainian).
5. *Pilipenko A. T., Matsibura G. S., Ryabushko V. O., Prishchep N. N.* Sorption preconcentration of heavy metal ions from waters on modified silicas with their following determination by atomic absorption and photometric methods // Chemistry and Technology of Water. 1992. Vol. 14, No. 11. P. 813–818 (in Ukrainian).
6. *Doroshenko D. V., Pylypenko I. V., Kornilovych B. Y.* Sorption of cobalt and methylene blue ions by montmorillonite-silica nanocomposites // Research Bulletin of the National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”. Chemical Technology. 2018. Vol. 3. P. 99–105 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.20535/1810-0546.2018.3.126410>
7. *Lysenko E. N., Nabivanets B. I., Sukhan V. V., Gorlach V. F.* Sorption photometric determination of cobalt in the form of thiocyanate complexes using polyurethane foam // Chemistry and Technology of Water. 1997. Vol. 19, No. P. 254–258 (in Ukrainian).
8. *Al-Shahrani H., Alakhras F., Al-Abbad E. et al.* Sorption of Cobalt (II) Ions from Aqueous Solutions Using Chemically Modified Chitosan // Global NEST Journal. 2018. Vol. 20, No. 3. P. 182–189. DOI: <https://doi.org/10.30955/gnj.002804>
9. *Lakiza N. V., Neudachina L. K., Yatluk Yu. G. et al.* New silicoorganic sorbents for the sorbtion of the metals cations // Analytics and control. 2005. Vol. 9, No. 4. P. 391–398 (in Russian).
10. *Kakaei S., Khameneh E. S., Hosseini M. H., Moharreri M. M.* A modified ionic liquid clay to remove heavy metals from water: investigating its catalytic activity // Int. J. Environ Sci. Technol. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02527-9>
11. *Zhdanyuk N. V., Kovalchuk I. A., Kornilovych B. Yu.* Sorption of uranium (VI) and cobalt (II) ions by iron-containing nanocomposites based an palygorskite // Chemistry, physics and technology of surface. 2019. Vol. 10, No. 1. P. 48–58 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.15407/hftp10.01.048>
12. *Yaroshenko K., Bartnik E., Kuzenko S. et al.* Features of cobalt-60 and manganese-54 sorption kinetics on natural and modified sorbents from multicomponent solutions // Collected scientific paperes institute of environmental geochemistry. 2016. Vol. 25. P. 64–73 (in Ukrainian).
13. *Tran H.-L., Kuo M.-S., Yang W.-D., Huang Y.-C.* Study on Modification of NaX Zeolites: The Cobalt (II)-Exchange Kinetics and Surface Property Changes under Thermal Treatment // Journal of Chemistry. 2016. ID 1789680. 7 p. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2016/1789680>

14. *Tarasevich Yu. I., Krysenko D. A., Polyakov V. E., Aksenenko E. V.* Heats of ion exchange of transition metals on the Na-form of clinoptilolite // *Journal of Physical Chemistry*. 2008. Vol. 82, No. 9. P. 1692–1699.
15. *Raritskaya T. L., Raskola L. A., Kiose T. A.* et al. Adsorption of 3d metal ions by natural and acid-modified clinoptilolite // *Visnyk ONU*. 2010. Vol. 15, No. 3. P. 85–91 (in Russian).
16. *Starosta V. I., Bobonich F. M., Balog I. S.* Effect of Change in Sign of the Selectivity in the Ion-Exchange Adsorption of Cobalt by Mordenite and Clinoptilolite // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2001. Vol. 37, No. 5. P. 324–328.
17. *Foldesova M., Hudec P., Dillinger P.* Chemically modified zeolites: Surfaces and interaction with Cs and Co // *Petroleum & Coal*. 2007. Vol. 49, No. 2. P. 60–63.
18. *Godelitsas Ath., Armbruster Th.* HEU-type zeolites modified by transition elements and lead // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 61. P. 3–24.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00352-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00352-4)
19. *Erdem E., Karapinar N., Donat R.* The removal of heavy metal cations by natural zeolites // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 280. P. 309–31.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.028>
20. *Belova T. P., Ratchina T. I., Gavrilenko Yu. S.* Sorption of copper, nickel and cobalt by natural zeolite from aqueous solutions // *Mountain Information and Analytical Bulletin (Scientific and Technical Journal)*. 2014. No. 12. P. 76–80 (in Russian).
21. *Fosso-Kankeu E., Mulaba-Bafubiandi A. F., Modipe J. T., Maroga E. S.* Regeneration and Reuse of Clinoptilolite for Recovery of Copper and Cobalt from Aqueous Solutions // *International Conference on Mining, Mineral Processing and Metallurgical Engineering*. 2013 Johannesburg (South Africa). P. 150–153.
22. *Vatin N. I., Chehevichkin V. N., Chehevichkin A. V., Shilova Y. S.* Possible applications of clinoptilolites for natural water purification // *Magazine of Civil Engineering*. 2013. Vol. 37, No. 2. P. 81–88 (in Russian).
DOI: <https://doi.org/10.5862/MCE.37.12>
23. *Purnomo C. W., Lenora B., Budhijanto W., Hinode H.* Sorption and Ion Exchange Behaviour of Natural Zeolite Packing // *Makara J. Technol.* 2017. Vol. 21, No. 1. P. 33–36. DOI: <https://doi.org/10.7454/mst.v21i1.3077>
24. *Mamba B. B., Nyembe D. W., Mulaba-Bafubiandi A. F.* Removal of copper and cobalt from aqueous solutions using natural clinoptilolite // *Water SA*. 2009. Vol. 35, No. 3. P. 307–314.
25. *Mamba B. B., Nyembe, D. W., Mulaba-Bafubiandi A. F.* The effect of conditioning with NaCl, KCl and HCl on the performance of natural clinoptilolite's removal efficiency of Cu²⁺ and Co²⁺ from Co/Cu synthetic solutions // *Water SA*. 2010. Vol. 36, No. 4. P. 437–444.
26. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Rubay G.* et al. Transcarpathian clinoptilolite as a sorbent for the removal of trace amounts of cobalt (II) by solid phase extraction method // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Vol. 58, Pt. 1. P. 198–208 (in Ukrainian).
27. *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.

28. *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).
29. *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)
30. *Tarasevich U. I., Polyakova I. G., Polyakov V. E.* Microcalorimetric study of the interaction of water with cation-substituted forms of clinoptilolite // *Journal of Colloid*. 2003. Vol. 65, No. 4. P. 535–542 (in Russian).
31. *Vyviurska O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* et al. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions from aqueous solutions // *Chemistry of metals and alloys*. 2012. Vol. 5, No. 3–4. P. 136–141.
32. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Modernite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14, No. 5. P. 267–277.
33. *Marchenko Z.* Photometric determination of elements. Moscow: Miz, 1971 (in Russian).
34. *Silva M., Lecus A., Lin Y., Corrao J.* Tailoring Natural Zeolites by Acid Treatments // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2019. Vol. 7, No. 2. P. 26–37. DOI: <https://doi.org/10.4236/msce.2019.72003>
35. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Nyznyk O., Kalychak Ya.* Acid-modified Transcarpathian clinoptilolite as a sorbent for the elimination of trace amounts of europium (III) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 56, Pt. 1. P. 192–202 (in Ukrainian).
36. *Korkuna O., Vrublevska T., Reschetilowski W.* Study of Pd (II) Sorption from Aqueous Solutions on the Natural and Acid-Modified Transcarpathian Clinoptilolite // *Polish journal of chemistry*. 2008. Vol. 82, No. 1–2. P. 431–442.
37. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kaminska M. I., Stel'makhovych B. M.* A solid-phase extraction method using acid-modified Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of lead in water samples // *Applied Nanoscience*. 2019. Vol. 9. P. 1057–1065. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0858-x>
38. *Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. I., Filizova L. D.* Natural zeolites. Moscow : Chemistry, 1985 (in Russian).
39. *Baes C. F., Mesmer R. S.* The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons. New York, London, Sydney, Toronto, 1976.
40. *Zakordonskiy V., Vasylechko V., Stashchuk P., Gryshchouk G.* Water thermo-desorbition and adsorption properties of the Transcarpathian Zeolites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Vol. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
41. *Tomazovic B., Ceranic T., Sijaric G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1 // *Zeolites*. 1996. Vol. 16. P. 301–308.
42. *Tomazovic B., Ceranic T., Sijaric G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2 // *Zeolites*. 1996. Vol. 16. P. 309–312.

**PRECONCENTRATION OF THE COBALT USING MODIFIED
FORMS OF THE TRANSCARPATHIAN CLINOPTYLOLITE****H. Sak^{1*}, V. Vasylechko^{1,2}, G. Gryshchouk¹, Ya. Kalychak¹, Ya. Lomnytska¹**

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;*

²*Lviv University of Trade and Economics,
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine
e-mail: galinarubay1991@gmail.com*

The sorption properties of Na- and H-forms of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Co(II) under dynamic conditions were studied. Acid modified samples of clinoptilolite were obtained by treating this zeolite with solutions of different concentrations of nitric, chloride and sulfuric acids. The most effective acid modifier was 0.5 M HNO₃. The effect of solution pH and pre-treatment temperature of sorbent samples on the sorption capacity of Na- and H-forms of clinoptilolite was investigated.

It is established that the highest sorption capacity both modified forms of clinoptilolite occurs from neutral solutions on the the uncalcined samples. The urotropin buffer solution was used to ensure constant value of pH and ionic strength of the solution. The optimal sorption conditions both modified forms of clinoptilolite are as follows: pH 7.0; the flow rate of a solution of Co(II) with a concentration of 0.25 µg·mL⁻¹ through the sorbent – 5 mL·min⁻¹; the diameter of the sorbent grains is 0.200–0.315 mm. The maximum sorption capacity of Na- and H-clinoptilolite towards Co(II) are 3.25 µg·g⁻¹ and 2.85 µg·g⁻¹, respectively, which exceeds the value of the sorption capacity of the natural form of this zeolite 1.5 and 1.3 times. It has been found that the most effective desorbent of Co(II) from the Na-clinoptilolite are HNO₃ solutions, in particular, a 4.5 M HNO₃ solution, which provides 97 % withdrawal of Co(II) from zeolite. The effective desorbents of Co(II) from the H-clinoptilolite are acidic solutions of alkali metals salts. 1 M NaCl solution acidified with hydrochloric acid to pH 4.0 provides 100% withdrawal of Co (II) from acid-modified clinoptilolite.

The effect of common water ions on the maximum sorption capacity of Na- and H-clinoptilolite was investigated. The permissible multiple contents ($C_{ion}/C_{Co(II)}$) of the common water ions for Na- and H-clinoptilolite are higher 1.5–4 times then for the natural clinoptilolite.

The ability of modified forms of Transcarpathian clinoptilolite to sorb trace amounts of Co(II), high sorption capacity and the presence of effective desorbents give a reason to offer these sorbents for purification of water from Co(II) ions, including radioactive isotopes ⁶⁰Co, and also for preconcentration of Co(II) ions at the stage of waters samples preparation for analysis. Methods of Co(II) trace amounts preconcentration in the solid phase mode with its further determination using the atomic absorption method are proposed.

Keywords: sorption, solid phase extraction, cobalt, Na-clinoptilolite, H-clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2019
Прийнята до друку 14.01.2020