

УДК 543.544.6.422.

СОРБЦІЯ Yb(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА Na-ФОРМИ КЛИНОПТИЛОЛІТУ

О. Сташків^{1*}, В. Василечко^{2,3}, Г. Грищук², М. Росоловська², Я. Каличак²

¹КЗВО ЛОР “Львівська медична академія імені Андрея Крупинського”,
вул. Дорошенка, 70, 79000 Львів, Україна;

²Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна;

³Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

Вивчено сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Yb(III) у динамічних умовах. Визначено оптимальні умови сорбції Yb(III) залежно від рН та концентрації розчину, термічної обробки сорбенту, впливу поширених іонів вод. Сорбційна ємність Na-форми клиноптилоліту щодо Yb(III) становить 8 100 мкг/г. Найкращим десорбентом Yb(III) є 1 М KCl, підкислений розчином HCl до рН 4,0, який забезпечує практично повне вилучення ітербію. Розроблено методику концентрування слідових кількостей Yb(III) з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з наступним їх визначенням спектрофотометричним методом, який ґрунтується на взаємодії з арсеназо III.

Ключові слова: сорбція, твердофазова екстракція, ітербій, Na-клиноптилоліт.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6301.181>

1. Вступ

Лантаноїди та їхні сполуки завдяки унікальним магнітним, електричним та оптичним властивостям використовують у багатьох сучасних високотехнологічних галузях, таких як металургія, електроніка, ядерна енергетика, оптика, а також у медицині. Зокрема, використовуючи ітербій, виготовляють магнітні сплави, потужні волокнисті лазери, легують сплави. З іонів ітербію вперше синтезовано просторово-часовий кристал, у якому структура самостійно періодично змінюється. На основі цього відкриття створено один з найточніших у світі годинник [1].

Характеристики матеріалів, що містять лантаноїди, суттєво залежать від концентрації цих металів. Крім того, через зростання використання рідкісноземельних елементів у промисловості велика їх кількість потрапляє у навколишнє середовище. Зважаючи на це, кількісне визначення лантаноїдів у різноманітних об'єктах є важливим. Методи визначення лантаноїдів здебільшого потребують ретельної попередньої підготовки зразків, яка включає концентрування, розділення та вилучення металів. Існує також проблема вилучення лантаноїдів із

технологічних розчинів. Одним із шляхів розв'язання цих аналітичних та технологічних проблем є метод твердофазової екстракції з використанням різноманітних сорбентів [2–4]. Для концентрування лантаноїдів, зокрема Yb(III), використовували модифіковані силікагелі [5, 6], багатостінні вуглецеві нанотрубки [7], магнітні наночастинки [8], сорбенти на основі графену [9, 10], хелатні й іонообмінні смоли [11, 12], а також синтетичні цеоліти [13, 14].

Незважаючи на те, що синтетичні цеоліти мають хороші адсорбційні властивості, вони поступаються стійкістю до дії кислот та високих температур природним цеолітам [15, 16]. Крім того, виробництво синтетичних цеолітів є недешевим. Тому виникає потреба у дослідженні властивостей природних цеолітів, які б ефективно заміняли синтетичні. Закарпатський клиноптилоліт є найпоширенішим із всіх природних цеолітів. Його часто використовують як сорбент у методі твердофазової екстракції [17–23], а також у сорбційно-люмінесцентному методі визначення мікрокількостей речовин [24–26]. Для покращення фізико-хімічних та аналітичних властивостей клиноптилоліту часто проводять його хімічне модифікування [27–30].

Мета нашої статті – вивчити сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Yb(III) 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, який використовували у дослідженнях, одержано зі Сокирицького родовища на території Закарпатської області. Цей цеоліт містить 85–90% (масової частки) основного компонента. Питома поверхня закарпатського клиноптилоліту, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [31]. Хімічний склад клиноптилоліту становить (у %): $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [32]. Зразки цеоліту подрібнювали на кульовому млині і відбирали фракцію зерен розміром 0,20–0,31 мм. Далі сорбент промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури.

Na-форму закарпатського клиноптилоліту одержували так: зерна клиноптилоліту попередньо обробляли 0,25 М розчином HCl протягом 4 год за кімнатної температури. Тоді фракцію цеоліту відокремлювали, промивали дистильованою водою і обробляли 1 М розчином NaCl впродовж 1–1,5 год (повторювали 7–8 разів). Отриману Na-форму клиноптилоліту висушували за кімнатної температури [33].

Зразки Na-клиноптилоліту прожарювали за відповідних температур упродовж 2,5 год у сушильній шафі WSU 200 (Німеччина) та муфельній печі SNOL 7,2/1100 (Литва), а тоді охолоджували в ексикаторі.

У роботі використовували розчини таких речовин: NaOH, NaNO_3 , NaCl, KCl, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgSO_4 , HNO_3 , HCl, H_2SO_4 , NH_4Cl , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, аскорбінова кислота, арсеназо III, калій-натрій тартрат, сульфарсазен. Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”.

Стандартний розчин солі ітербію з концентрацією 1,0 мг/мл готували розчиненням точної наважки металу (чистота 99,9 %) в HNO_3 (1:1). Робочі розчини з меншою концентрацією готували розведенням стандартного до потрібної

концентрації. Розчини неорганічних кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4) готували розведенням концентрованих кислот дистильованою водою. Розчин сульфарсазену готували на 0,05 М розчині $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Розчини усіх інших реактивів готували розчиненням наважок у дистильованій воді.

Сорбційні характеристики Na-клинотилоліту досліджували в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. Для цього використовували перистальтичну помпу марки НП-101 (Україна), до якої під'єднували сорбційний патрон.

Для визначення динамічної сорбційної ємності розчини Yb(III) різної концентрації за допомогою перистальтичної помпи пропускали через сорбційний патрон, заповнений сорбентом масою 0,60 г зі швидкістю 5,0 мл/хв. Використовували клинотилоліт з діаметром гранул 0,20–0,31 мм. Момент проскакування іонів лантаніду фіксували спектрофотометрично за допомогою реакції Yb(III) з сульфарсазенном. Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого на оранжевий, починаючи з концентрації лантаніду 100 нг/мл. Момент проскакування визначали за допомогою спектрофотометра DR/4000V (НАСН) при 540 нм.

Процеси десорбції іонів Yb(III) вивчали в динамічних умовах. Для цього 15,0 мл розчину десорбенту пропускали крізь концентрувальний патрон, що містив іони Yb(III) зі швидкістю 0,50 мл/хв. Тоді патрон промивали 10 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирали у мірну колбу ємністю 50,0 мл. Розчини, отримані під час десорбції лантаніду, містять значно більші концентрації металів, які є в складі сорбенту, ніж матричні розчини, отримані під час сорбції лантаніду на Na-клинотилоліті, оскільки ефективними десорбентами є розчини кислот та підкислені розчини солей лужних металів. Тому під час аналізу одержаних за десорбції фільтратів селективність спектрофотометричного визначення Yb(III) з сульфарсазенном була недостатньою. Зважаючи на це, для визначення кількості десорбованого Yb(III) використовували спектрофотометричну методику, яка ґрунтується на взаємодії Yb(III) з арсеназо III. Вона поступається за чутливістю, однак є більш селективною, ніж методика з використанням сульфарсазену. Для усунення заважаючого впливу іонів металів, які вимиваються з клинотилоліту за десорбції, в систему додатково вносили аскорбінову кислоту та сегнетову сіль. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра DR/4000V (НАСН) при 650 нм.

Процеси сорбції та десорбції досліджували при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Вивчено сорбцію Yb(III) на Na-формі клинотилоліту залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення рН розчину солі Yb(III) створювали, додаючи розведені розчини HNO_3 або NaOH . Ітербій(III) найефективніше сорбується зі слабколужних розчинів. На кривій залежності сорбційної ємності клинотилоліту від рН розчину простежується чіткий максимум при рН 9,5.

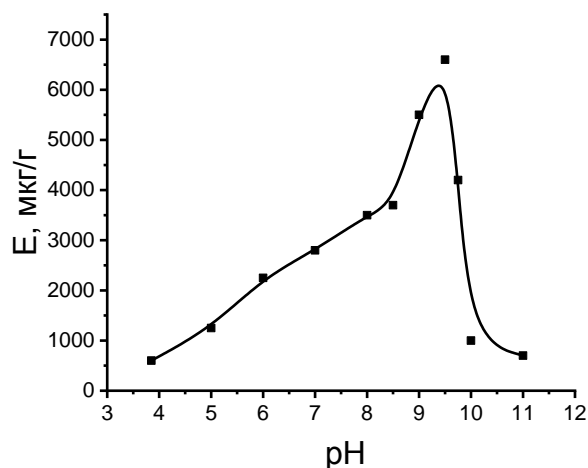


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності Na-форми клиноптилоліту стосовно Yb(III) від pH розчину ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of Na-clinoptilolite towards Yb(III) on pH value of the aqueous solution (concentration of Yb(III) – $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Для забезпечення сталості pH доцільно застосовувати буферний розчин. Це поліпшує метрологічні характеристики концентрування, а також зменшує вплив різних домішок на процес концентрування, оскільки забезпечує сталу іонну силу розчину. Використання боратного буферного розчину з pH 9,5 не змінює сорбційну ємність Na-форми клиноптилоліту стосовно Yb(III).

Характер процесу сорбції іонів ітербію на Na-клиноптилоліті зумовлений як формами знаходження Yb(III) у водних розчинах за різних pH, так і хімічними особливостями поверхні цеоліту. Відомо [17–23], що поверхневі OH-групи клиноптилоліту є сорбційно-активними центрами іонів важких металів. Зазвичай, іони металів більш ефективно сорбуються зі слабколужних розчинів, коли відбувається дисоціація гідроксильних груп на поверхні мінералу. За низьких значень pH простежується низьке значення сорбційної ємності, оскільки дисоціація поверхневих OH-груп практично повністю пригнічена.

За оптимального pH сорбції (9,5) у розчинах з низькою концентрацією Yb(III) існує переважно у формі $Yb(OH)_3$ та частково у формі $Yb(OH)_2^+$ [21] (рис. 2). Отже, можна стверджувати, що сорбція Yb(III) на Na-формі закарпатського клиноптилоліту відбувається шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду на поверхні цеоліту. Таке припущення підтверджує той факт, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Yb(III) різко зростає при $pH > 8,2$, тобто з моменту, коли починає утворюватися $Yb(OH)_3$.

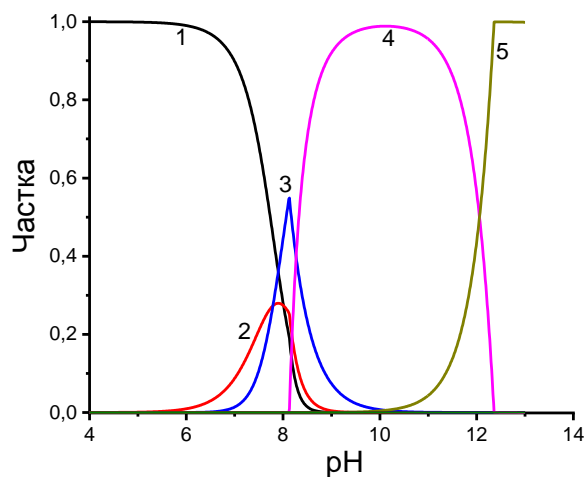


Рис. 2. Розподіл форм Yb(III) при $C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл:

1 – Yb^{3+} ; 2 – $Yb(OH)^{2+}$; 3 – $Yb(OH)_2^+$; 4 – $Yb(OH)_3$; 5 – $Yb(OH)_4^-$

Fig. 2. Dependence of the Yb(III) species fraction on pH, the concentration of Yb(III) – $1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$: 1 – Yb^{3+} ; 2 – $Yb(OH)^{2+}$; 3 – $Yb(OH)_2^+$; 4 – $Yb(OH)_3$; 5 – $Yb(OH)_4^-$

Визначено, що сорбційна ємність Na-клинотилоліту підвищується за зменшення концентрації розчину солі Yb(III) (табл. 1). Така ж залежність простежується за сорбції іонів інших лантаноїдів на природній та модифікованих формах клинотилоліту [17–19, 21–23, 27–29]. Вважаємо, що це пов'язано з різною можливістю утворювати гідроксокомплекси за низьких і високих концентрацій металу.

Термічна обробка Na-форми клинотилоліту значно впливає на його сорбційні властивості. Тому було доцільним дослідити, як змінюється сорбційна ємність цеоліту щодо Yb(III) під час його попередньої термічної обробки. Результати експерименту наведено на рис. 3.

Таблиця 1

Залежність сорбційної ємності Na-форми клинотилоліту від концентрації розчину Yb(III) з pH 9,5 ($4 \cdot 10^{-4}$ M боратний буферний розчин)

Table 1

Dependence of the sorption capacity of Na-clinoptilolite on concentration of Yb(III), pH 9,5 ($4 \cdot 10^{-4}$ M borate buffer solution)

Концентрація розчину Yb(III), мкг/мл	Сорбційна ємність, мг/г
1,0	6,6
5,0	6,0
10,0	3,5

На кривій залежності виділено два максимуми за температур 50 і 350 °C. Найефективніше сорбують Yb(III) зразки Na-клинотилоліту, попередньо прогріті при 50 °C. Відомо [34], що за температури ≤ 100 °C у клинотилоліті простежується видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води. Це зовнішньодифузійна

область процесу термодесорбції, в якій видаляється лише 1–2 % вологи, зв'язаної з цеолітом. Проте, ймовірно, що саме процеси цієї стадії термодесорбції води зумовлюють підвищення сорбційної ємності зразків Na-клинотиліоліту, попередньо прогрітих при 50 °С, порівняно з непрожареними зразками. Подальше попереднє прогрівання Na-клинотиліоліту до 100 °С різко погіршує його сорбційні властивості стосовно Yb(III). Під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів [35]. Можливо, таке блокування каналів призводить до послаблення сорбційних властивостей Na-форми клинотиліоліту стосовно великих гідроксокомплексів Yb(III).

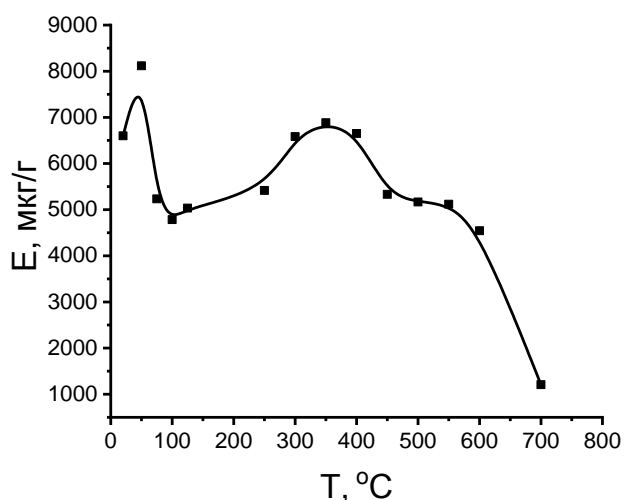


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності Na-форми клинотиліоліту стосовно Yb(III) від температури попередньої обробки сорбенту (pH 9,5; $4 \cdot 10^{-4}$ М боратний буферний розчин; $C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)
Fig. 3. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite towards Yb(III) on thermal treatment (pH 9,5; $C_{Yb(III)} = 1.0$ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $4 \cdot 10^{-4}$ M borate buffer solution)

За підвищення температури до 350 °С відбувається поступове зростання сорбційної ємності клинотиліоліту. Сорбційно-активними центрами закарпатського клинотиліоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, тому збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клинотиліоліту, прожарених в інтервалі температур 250–400 °С, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул цеолітної води, а також поверхневих силанольних груп (Si–OH) [36]. Зменшення ефективності сорбції клинотиліоліту за температур > 500 °С відбувається через процеси глибокого дегідроксилування поверхні цеоліту та його аморфізацію [29].

Одним з важливих етапів дослідження є пошук десорбентів ітербію(III), який сконцентрований на Na-клинотиліоліті. Як десорбенти використали підкислені розчини солей лужних металів (NaCl, KCl, NaNO₃, KNO₃), а також розчини кислот HCl, HNO₃, H₂SO₄. Результати десорбції наведено у табл. 2. Найкращим десорбентом ітербію є 1 М розчин KCl, підкислений розчином HCl до pH 4,0. За допомогою нього можна десорбувати практично весь Yb(III), який сорбовано на цеоліті.

Ефективність десорбції Yb(III) з Na-клинотилоліту

Таблиця 2

Table 2

Desorption effectiveness of Yb(III) from Na-clinoptilolite

Десорбент	Десорбція, %
7 М HNO ₃	97
2,8 М HNO ₃	94
6 М HCl	91
2,4 М HCl	92
3,6 М H ₂ SO ₄	97
1 М NaNO ₃ (підкислений HCl до pH 4,0)	93
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 4,0)	95
1 М KCl (підкислений HCl до pH 4,0)	99
1 М KNO ₃ (підкислений HCl до pH 4,0)	96
1 М NaCl	60

Вивчено вплив поширених іонів природних та стічних вод на концентрування Yb(III) закарпатським Na-клинотилолітом (табл. 3).

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність Na-форми клинотилоліту стосовно Yb(III) ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Table 3

Influence of some ions on the maximum sorption capacity of Na-clinoptilolite towards Yb(III) ($C_{Yb(III)} = 1.0$ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{Yb(III)}$
K ⁺	45
Na ⁺	45
Ca ²⁺	10
Mg ²⁺	5
NH ₄ ⁺	5

Згідно з експериментальними даними, сорбція слідових кількостей ітербію(III) на цеоліті відбувається в присутності багатьох макрокомпонентів вод. Зокрема, під час концентрування Yb(III) допустимий кратний вміст $C_{\text{іон}}/C_{Yb(III)}$ K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ є в межах 5–45. Такі досить високі вмісти цих іонів не впливають на значення максимальної сорбційної ємності Na-клинотилоліту стосовно Yb(III).

Отже, оптимальні умови сорбції Yb(III) на Na-формі закарпатського клинотилоліту: pH 9,5; швидкість пропускання розчину Yb(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл – 5,0 мл/хв; діаметр зерен сорбенту – 0,20–0,31 мм. Максимальне значення сорбційної ємності стосовно Yb(III) мають зразки закарпатського Na-клинотилоліту, прогріті за температури 50 °C – 8 100 мкг/г.

На основі отриманих експериментальних даних розроблено метод концентрування слідових кількостей Yb(III) в режимі твердофазової екстракції під час спектрофотометричного аналізу вод.

Методика визначення

Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,20–0,31 мм, промивають дистильованою водою і висушують за кімнатної температури. Зерна клиноптилоліту обробляють 0,25 М розчином HCl протягом 4 год за кімнатної температури. Тоді фракцію цеоліту відокремлюють, промивають дистильованою водою і обробляють 1 М розчином NaCl впродовж 1–1,5 год 7–8 разів. Отриману Na-форму клиноптилоліту висушують за кімнатної температури, прогривають у сушильній шафі при 50 °C впродовж 2,5 год, а тоді охолоджують в екскікаторі. 0,5–2,0 л досліджуваної води підкислюють нітратною кислотою 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, тоді боратний буферний розчин з pH 9,5. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об’ємі становить $4 \cdot 10^{-4}$ М. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,60 г, зі швидкістю 3,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл дистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Yb(III) проводять так: 20 мл 1 М розчину KCl, підкисленого розчином HCl до pH 4,0, пропускають через патрон зі швидкістю 0,5 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об’ємом 50,0 мл. До елюату додають 5 мл дистильованої води, розчин перемішують і за допомогою 1 М HCl встановлюють pH ~ 1. Об’єм розчину в мірній колбі доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Вміст Yb(III) у розчині визначають спектрофотометричним методом з арсеназо III. Згідно з цим методом, до певного об’єму досліджуваного розчину (pH ~ 1) додають 2 мл свіжоприготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти, через 2 хв уводять 1 мл 10 % розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину з pH 3,5, 2 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розбавляють дистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і встановлюють pH $2,6 \pm 0,1$. Переносять розчин у мірну колбу об’ємом 50,0 мл, доводять дистильованою 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” досліді). Для побудови градуйованого графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об’єм стандартного розчину Yb(III) з розрахунку, щоб концентрації Yb(III) у кінцевому розчині становили 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 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.

Ефективність вилучення Yb(III) у запропонованих умовах сорбції та десорбції є досить високою і становить ~ 70 %. Занижені результати визначення Yb(III), який був уведений до води, ймовірно, пов’язані із заважаючим впливом макрокомпонентів вод.

Таблиця 4

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

Table 4

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

Уведено Yb(III), мкг	V, 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 ₁	X ₂	X ₃				
0	250	0	0	0	0			
250	250	180,0	179,0	178,2	179,3	0,9	1,7	179,3±1,7
150	150	105,2	104,7	103,9	104,6	0,6	1,1	104,6±1,1
100	100	69,4	70,0	70,6	70,0	0,6	1,1	70,0±1,1

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Yb(III) в динамічних умовах. Оптимальні умови сорбції такі: рН 9,5; швидкість пропускання розчину Yb(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл – 5 мл/хв; діаметр зерен сорбенту – 0,20–0,31 мм. Максимальне значення сорбційної ємності виявляють зразки Na-клиноптилоліту, прогріті за температури 50 °С стосовно Yb(III) – 8 100 мкг/г. Для забезпечення сталості рН, а отже, й 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 Yb(III) є 1 М КСl, підкислений розчином НСl до рН 4,0.

Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Yb(III) в режимі твердофазової екстракції під час спектрофотометричного аналізу вод.

1. Yao N. Y., Potter A. C., Potirniche I.-D., Vishwanath A. Discrete Time Crystals: Rigidity, Criticality and Realizations // Phys. Rev. Lett. 2017. Vol. 118 (3), 030401. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.030401>
2. Hu B., He M., Chen B., Jiang Z. Separation Preconcentration techniques for rare earth elements analysis // Physical Sciences Reviews. 2016. Vol. 1, No. 10:56. DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0056>
3. 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>
4. 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>

5. *Hassan J., Zari N., Tabar-Heydar K.* 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>
6. *Kavosi A., Faridbod F., Ganjali M. R.* Solid phase extraction of some lanthanide ions by functionalized SBA-15 from environmental samples // *Int. J. Environ. Res.* 2015. Vol. 9. P. 247–254. DOI: <https://doi.org/10.22059/IJER.2015.894>
7. *Cho J., Chung K. W., Choi M. S., Kim H. J.* Analysis of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using TSK™-HD-MW-CNTs (highly dispersive multi-walled carbon nanotubes) // *Talanta.* 2012. Vol. 99. P. 369–374. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.05.066>
8. *Yan P., He M., Chen B., Hu B.* Fast preconcentration of trace rare earth elements from environmental samples by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection // *Spectrochim. Acta, Part B.* 2017. Vol. 136. P. 73–80. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.08.011>
9. *Manousi N., Gomez-Gomez B., Madrid Y.* et al. Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma – mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene oxide and optimization with response surface methodology and central composite design // *Microchem. J.* 2020. Vol. 152. P. 428–437. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104428>
10. *Zhang Y., Zhong C., Zhang Q.* et al. Graphene oxide – TiO₂ 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>
11. *Karadaş C., Kara D.* Preconcentration of rare earth elements using Amberlite XAD-4 modified with 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry // *Water Air Soil Pollut.* 2014. Vol. 225. Article 1972. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1972-3>
12. *Zhao F., Repo E., Meng Y.* et al. An EDTA-b-cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater // *J. Colloid Interf. Sci.* 2016. Vol. 465. P. 215–224. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.069>
13. *Moshoeshe M., Nadiye-Tabbiruka M. S., Obuseng V.* A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites // *Am. J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 7, No. 5. P. 196–221. DOI: <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
14. *Ezzeddine Z., Batonneau-Gener I., Pouilloux Y.* et al. Synthetic NaX zeolite as a very efficient heavy metals sorbent in bath and dynamic conditions // *Colloids Interfaces.* 2018. Vol. 2, No. 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/colloids2020022>
15. *Davis M. E.* Ordered porous materials for emerging applications // *Nature.* 2002. Vol. 417. P. 813–821. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature00785>
16. *Baile P., Fernández E., Vidal L., Canals A.* Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques // *Analyst.* 2019. Vol. 144. P. 366–387. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8AN01194J>
17. *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>

18. 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>
19. 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>
20. Vasylechko V. O., Stechynska 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>
21. Stashkiv O., Vasylechko V., Patsay I., Gryshchouk G. Preconcentration and determination of the Yb(III) using Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Vol. 60, Pt. 1. P. 179–190 (in Ukrainian). DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.179>
22. Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G., Patsay I. Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Praseodymium Using Transcarpathian Clinoptilolite // *Colloids and Interfaces.* 2019. Vol. 3, Iss. 1:27. DOI: <https://doi.org/10.3390/colloids3010027>
23. Stechynska E. T., Vasylechko V., Gryshchouk G., Patsay I. Preconcentration of Lutetium from Aqueous Solution by Transcarpathian Clinoptilolite // *Acta Chim. Slov.* 2020. Vol. 67. P. 105–112. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5233>
24. 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>
25. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kalychak Ya. M., Vasylechko L. O. et al. Sorption-luminescence method for determination of europium using acid-modified clinoptilolite // *Appl. Nanosci.* 2019. Vol. 9. P. 1145–1153. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0878-6>
26. Stashkiv O. D., Volodymyr O. Vasylechko V. O., Gamernyk R. V. et al. Luminescence-based determination of ytterbium(III) and morin in solution using sorption by transcarpathian clinoptilolite // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2021. Vol. 719, No. 1. P. 124–139. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862468>
27. Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G. Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* 2019. No. 6. P. 197–204. DOI: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-197-204>
28. Vyviurska O., Vasylechko V., Gryshchouk G., Kalychak Ya. et al. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions // *Chem. Met. Alloys.* 2012. Vol. 5. P. 136–141.
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. Vasylechko V. O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V. Acid – Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions // *Solid State Phenom.* 2015. Vol. 230. P. 8–13. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.8.23>
31. 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.

32. 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).
33. Tarasevich Y. I., Polyakova I. G., Polyakov V. E. Microcalorimetric Study of the Interaction between Water and Cation-Substituted Clinoptilolites // *Colloids J*. 2003. Vol. 65. P. 493–499. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1025133221812>
34. Zakordonskiy V., Vasylechko V., Staszczuk P., Gryshchouk G. Water thermodesorbition and adsorbition properties of the Transcarpathian zeolites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem*. 2004. Iss. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
35. Tsytsyshvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. I. et al. Natural zeolites. Moscow: Himia, 1985. 284 p. (in Russian).
36. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1 // *Zeolites*. 1996. Vol. 16. P. 301–308.

SORPTION OF Yb(III) FROM AQUEOUS SOLUTION ON Na-CLINOPTILOLITE

O. Stashkiv^{1*}, V. Vasylechko^{2,3}, G. Gryshchouk², M. Rosolovska², Ya. Kalychak²

¹Andrey Krupynskii Lviv Medical Academy,
Doroshenko Str., 70, 79000 Lviv, Ukraine;

²Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine;

³Lviv University of Trade and Economics,
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

The sorptive properties of the Na-modified Transcarpathian clinoptilolite towards Yb(III) under dynamic conditions were investigated. The sorption capacity of the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite towards Yb(III) significantly depends on the concentration of ytterbium salt, the pH of solution and the temperature of the preliminary calcination of the sorbent. The buffer solution has been used to maintain the constant value of pH, ionic strength of the solutions and to improve the metrological characteristics of preconcentration methods of Yb. The trace amounts of Yb(III) most effectively are sorbed with borate buffer solution. The final concentration of the borate buffer in the sample solution is $4 \cdot 10^{-4}$ M.

The sorption capacity of Na-clinoptilolite under optimal conditions (diameter of zeolite grains was 0.20–0.31 mm; flow rate of ytterbium(III) solution with concentration 1.0 µg/mL through sorbent was 5 mL/min; temperature of preliminary thermal treatment ~ 50 °C and pH 9.5) was 8.1 mg ytterbium per 1 g of Na-modified clinoptilolite. The sorption of Yb(III) is carried out mainly by means of the adsorption of soluble hydrolyzed

forms of Yb(III) on the zeolite surface. The influence of the most common water ions on the preconcentration of Yb(III) on the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite has been established. The solutions of 1 M KCl acidified by a hydrochloric acid to pH 4.0 are the most effective desorbents of ytterbium(III) ions from Na-clinoptilolite. It provides a 99 % withdrawal of Yb from the zeolite matrix. The method for ytterbium trace amounts preconcentration from aqueous solutions in a solid phase extraction mode with a further determination of this rare earth element by a spectrophotometric method was developed.

Keywords: sorption, solid phase extraction, ytterbium, Na-clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2021

Прийнята до друку 10.06.2022