

УДК 543.05=66.081312+546.633

КОНЦЕНТРУВАННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ Sc(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ЗАКАРПАТСЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ У ПРИСУТНОСТІ Al(III), Fe(III), Si(IV) ТА La(III)

В. Василечко^{1,2*}, Г. Гришук¹, Х. Шабалкіна¹, Н. Вовк¹, Я. Каличак¹,
О. Костів¹, А. Долецька¹, С. Багдай¹

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

²Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна
*e-mail: vasylechko@ukr.net

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Al(III) у динамічних умовах. Клиноптилоліт найефективніше сорбує Al(III) із нейтральних розчинів за pH 7,5. Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Al(III) становить 4 170 мкг/г. Знайдено оптимальне значення кислотності розчину (pH 9,0) для розділення Sc(III) та Al(III) методом твердофазової екстракції. Слідові кількості Sc(III) можна концентрувати та вилучати із розчинів, які містять 10-кратний надлишок Al(III). 150-кратний надлишок Si(IV) не впливає на ефективність сорбції Sc(III) із розчинів за pH 8,0. Із таких слабколужних розчинів можна концентрувати і вилучати слідові кількості Sc(III) і, відповідно, розділяти Sc(III) та Si(IV). Методом твердофазової екстракції з використанням клиноптилоліту як сорбенту можна концентрувати та вилучати Sc(III) із слабколужних розчинів (pH 8,0), які містять сумірні кількості La(III). Запропоновано процедуру попереднього відокремлення Fe(III) від слідових кількостей Sc(III) у розчинах шляхом осадження Fe(III) у вигляді його гідроксиду та подальшого сорбційного концентрування Sc(III) на клиноптилоліті.

Ключові слова: сорбція, твердофазова екстракція, клиноптилоліт, пробопідготовка, концентрування, розділення, Скандій, Алюміній, Силіцій, Лантан, Ферум.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6501.186>

1. Вступ

Скандій є дуже розпорошеним елементом у багатьох корисних копалинах (мінералах, зокрема, які містять РЗЕ, вугіллі, сланцях) [1–3]. Скандій, головню, застосовують у алюмінієвих сплавах для виготовлення компонентів аерокосмічної промисловості. Такі сплави містять від 0,1 % до 0,5 % Скандію [4]. Кубічний діоксид Цирконію, стабілізований Скандієм, використовують як електроліт високої ефективності у твердотільних оксидних паливних елементах. Сполуки Скандію також використовують для виробництва газорозрядних ламп високої інтенсивності та метало-галогенних ламп [5, 6]. Розроблено точний генератор імпульсів на рентгенівському лазері XFEL для створення атомного годинника нового покоління. Відповідний пристрій на основі ядер атомів Скандію забезпечує похибку в одну секунду за 300 млрд років. Це в 1 000 разів точніше існуючого стандарту на основі електронів атомів Цезію [7].

За деякими властивостями Скандій схожий на Y, La і навіть Fe(III). Хоча хімічна поведінка іонів Sc(III) більше нагадує іони Al(III), ніж іони Y(III) та лантаноїдів. Для Скандію немає характерних реакцій для відділення і визначення його слідових кількостей. Вилучення Sc(III) під час осадження лугами є неповним. Скандій гідроксид частково розчинний у розчинах лугів. Іони Sc(III) осаджуються 8-оксихінальдином, і цю реакцію можна застосовувати для відділення Скандію від Алюмінію [8]. Недоліком гравіметричного методу аналізу є порівняно низька чутливість визначення, тому використання реакцій осадження для відділення та визначення слідових кількостей Скандію є проблематичним.

Силіцій та Ферум належать до біогенних елементів і є постійними компонентами природних вод. Серед мікроелементів вод є Алюміній. У технологічних розчинах, відходах гірничого, збагачувального, металургійного виробництв концентрація Силіцію, Феруму та Алюмінію зазвичай є високою, а шахтні води містять окремі РЗЕ, зокрема підвищений вміст Лантану [3, 9]. Тому під час аналізу природних вод, технологічних розчинів та різноманітних об'єктів на вміст Sc часто виникає потреба попередньої підготовки проби, яка охоплює концентрування, розділення і/або відділення цього розсіяного металу, зокрема від Al, Si, Fe та La. Існує також проблема вилучення Sc із технологічних розчинів.

Останніми роками для концентрування, розділення металів та відокремлення їх від матриці все більшої популярності набуває метод твердофазової екстракції [10–13]. Цей метод має низку переваг порівняно з іншими методами концентрування та розділення: високі фактори збагачення та вилучення, швидке розділення фаз, невикористання або незначне використання токсичних органічних розчинників, можливість комбінування з різними методами визначення, невисока вартість, можливість автоматизації пробопідготовки, простота в експлуатації. Метод твердофазової екстракції широко застосовують для вилучення РЗЕ з вод, технологічних розчинів та відходів [11–14]. Природні цеоліти розглядають як перспективні сорбенти в методі твердофазової екстракції [10, 11, 15–17]. Цеоліти та глини є найбільш уживаними сорбентами, які використовують для вилучення рідкісноземельних та розсіяних елементів [14]. Сорбція слідових кількостей Sc(III) на закарпатському кліноптилоліті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) [18].

Мета нашої праці – вивчити можливість концентрування та відділення слідових кількостей Sc(III) з водних розчинів на закарпатському кліноптилоліті методом твердофазової екстракції у присутності переважаючих кількостей Al(III), Fe(III), Si(IV) та La(III).

2. Матеріали та методика експерименту

Кліноптилоліт із родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [19]. Формула закарпатського кліноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [20].

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Усі розчини готували на бідистиляті.

Стандартні розчини солей Sc(III), Al(III) та La(III) з концентрацією 1,0 мг/мл готували розчиненням наважок металевого скандію, алюмінію та лантану (чистота металів 99,9 %) в HNO_3 (1:1). Робочі розчини Sc(III) та Al(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл готували розведенням стандартного.

Розчин Si(IV) з $C_{\text{Si(IV)}} = 0,5$ мг/мл готували розчиненням наважки Na_2SiO_3 у воді. Розчин Fe(III) з $C_{\text{Fe(III)}} = 5$ мг/мл готували розчиненням наважки металевого заліза (чистота 99,9 %) в 10 мл суміші соляної та азотної кислот (3:1), розчин розбавляли водою до 50 мл, кип'ятили до вилучення оксидів нітрогену. Об'єм розчину в мірній колбі (1 л) доливали до позначки водою.

Розчин 0,04 % еріохромціаніну R готували на воді із додаванням HCl, доводячи pH розчину до $\sim 2,5$ (1 мл 1 М HCl на 250 мл розчину). Форміатний буферний розчин готували так: розчиняли у воді 60 мл мурашиної кислоти і 28 г NaOH та розбавляли водою до 1 л.

Потрібне значення pH розчинів Sc(III) та Al(III) створювали, додаючи 0,1 М розчин NaOH та HNO_3 . Величину pH контролювали pH-метром 150 М з аргентум хлоридним електродом порівняння з точністю $\pm 0,05$.

Концентрування Sc(III) та умови сорбції Al(III) на клиноптилоліті вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи досліджувані розчини пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували сорбент з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження в динамічних умовах детально описано в [21]. Момент проскакування Sc(III) та Al(III) фіксували фотометрично. У випадку Sc(III) за основу було взято методику із ксиленоловим оранжевим [22]. Фотометричні методики визначення Sc(III) із алізарином червоним S та моріном є неселективними. Особливо сильно проявляється заважаючий вплив Al(III) [8]. Ксиленоловий оранжевий реагує із Sc(III) у слабкокислих розчинах із утворенням червоно-фіолетового комплексу, що є основою високочутливого фотометричного методу визначення Скандію. Хоча забарвлення комплексу ксиленолового оранжевого із Sc(III) найінтенсивніше в розчинах із pH 2,5–2,7, проте за зниження pH до 2,0 заважаючий вплив більшості тривалентних металів, зокрема алюмінію, на визначення Скандію знижується [22]. Вплив Fe(III) усувають аскорбіновою кислотою. Цю високочутливу ($C_n = 0,1$ мкг/мл) селективну фотометричну методику визначення Sc(III), за якої не заважають іони Ca(II), Mg(II), Zn(II), Mn(II), Fe(II) та La(III), ми також використали під час аналізу фільтратів та залишкових розчинів. Для визначення моменту проскакування Al(III) використовували фотометричну методику на основі еріохромціаніну R [22]. Ця методика є найчутливішою ($C_n = 0,005$ мкг/мл) серед відомих методик фотометричного визначення Алюмінію [22, 23]. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі DR/4000V (HACH).

Згідно з [18], розчин 7 М HNO_3 забезпечує 100 % вилучення Sc(III) із матриці закарпатського клиноптилоліту. Тому під час використання такого десорбенту весь сорбований Скандій переходить у малий об'єм елюату і тим самим забезпечується ефективність останньої ланки процедури сорбційного концентрування. Процес десорбції проводили в динамічних умовах: через сорбційний патрон із сорбентом, який містив сорбований Sc(III), пропускали 15 мл 7 М HNO_3 зі швидкістю 1 мл/хв, патрон промивали 10 мл бідистильованої води. Елюат і промивну воду збирали в мірну колбу і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до 25 мл.

Вміст десорбованого Sc(III) визначали фотометрично за допомогою реакції утворення забарвленого комплексу Sc(III) з ксиленоловим оранжевим.

Процеси сорбції та десорбції Sc(III) проводили за кімнатної температури.

Методика визначення Sc(III)

До слабо кислого (рН ~ 1) досліджуваного розчину, який містить 0,1–2 мкг/мл Sc(III), додають 2,5 мл свіжовиготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти, через 5 хв додають 2,5 мл форміатного буферного розчину (рН 3,5), 2,5 мл 0,05 % розчину ксиленолового оранжевого і розбавляють водою до об'єму ~ 20 мл. Визначають рН 2,0 ($\pm 0,1$), розчин переносять у мірну колбу (25 мл), розбавляють водою до позначки, перемішують і через 10 хв вимірюють оптичну густина при 560 нм стосовно розчину холостого досліді. Для побудови градуувального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Sc(III) з розрахунку, щоб концентрації Sc(III) у кінцевому розчині становили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 мкг/мл.

Методика визначення Al(III)

До аліквотної частини досліджуваного розчину Al(III) додають 2 мл свіжовиготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти. Доводять рН розчину до $2,0 \pm 0,4$ і через 5 хв додають 5 мл 0,04 % розчину еріохромціаніну R і 5 мл 50 % розчину амоній ацетату (рН розчину ~ 7), доливаючи воду, доводять об'єм розчину у мірній колбі до 50 мл, перемішують і через 5 хв вимірюють оптичну густина розчину при 535 нм стосовно розчину холостого досліді.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для фіксації моменту проскакування Sc(III), а також для кількісного фотометричного визначення цього металу у фільтратах та залишкових розчинах використано реакцію утворення червоно-фіолетового комплексу Sc(III) із ксиленоловим оранжевим. Фотометрування розчинів відбувається за рН 2,0, коли реакція ксиленолового оранжевого зі Sc(III) є вибірковою. Проте в літературі немає даних стосовно допустимого кратного вмісту Al(III) під час фотометричного визначення Sc(III) із використанням цього трифенілметанового барвника. Тому ми дослідили вплив Al(III) на фотометричне визначення Sc(III) із використанням ксиленолового оранжевого. Із табл. 1 бачимо, що допустимий кратний вміст Al(III) під час фотометричного визначення Sc(III) становить ≤ 10 . За вищих концентрацій Al(III) простежується збільшення оптичної густини розчину.

Іони Sc³⁺ за властивостями більше нагадують іони Al³⁺, ніж іони Y³⁺ та лантанодів. Тому очевидним є те, що концентрування та відділення іонів Sc(III) з розчинів, які містять Al(III), є непростим завданням. Водночас відомо, що специфічна сорбція окремих лантанодів, які, як відомо, дуже подібні за властивостями, на закарпатському клиноптилоліті дає можливість їхньому розділенню. Тобто існують відмінності в оптимальних умовах сорбції РЗЕ на цьому природному алюмосилікаті. Із використанням природної форми клиноптилоліту можна розділити Dy(III) та Lu(III), які належать до ітрієвої групи [24], а також Nd(III) і Gd(III) [25]. Na-форма закарпатського клиноптилоліту дає можливість розділити Nd(III) та Tb(III) [16].

Таблиця 1

Оптична густина розчину залежно від співвідношення іонів Sc(III) : Al(III)
($C_{Sc(III)} = 1,0$ мкг/мл; pH 2,0)

Table 1

The solution absorbance depending on the Sc(III) : Al(III) ions ratio ($C_{Sc(III)} = 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; pH 2.0)

Співвідношення концентрацій іонів ($C_{Sc(III)} : C_{Al(III)}$)	Оптична густина розчину (A)
1 : 0	0,035
1 : 0,1	0,036
1 : 0,5	0,034
1 : 1	0,037
1 : 2	0,036
1 : 5	0,037
1 : 10	0,038
1 : 15	0,060

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Sc(III) були досліджені раніше [18]. Сорбування Sc(III) на природній формі цього цеоліту найефективніше відбувається зі слабколужних розчинів за pH 8,0. Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) становить 6 570 мкг/г. Найліпшим десорбентом є 7 М нітратна кислота, яка забезпечує 100 % вилучення Sc(III) із цеолітної матриці.

З метою вивчення можливості концентрування Sc(III) із розчинів, які містять Al(III), ми дослідили сорбційні властивості клиноптилоліту стосовно Al(III) залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення pH розчинів солі Al(III) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO₃. Одержані результати засвідчують, що на клиноптилоліті сорбція Al(III) найефективніше відбувається із нейтральних розчинів. У інтервалі pH 3,0–7,5 поступово зростає сорбційна ємність цеоліту і максимально виявляється при pH 7,5 (4 170 мкг/г).

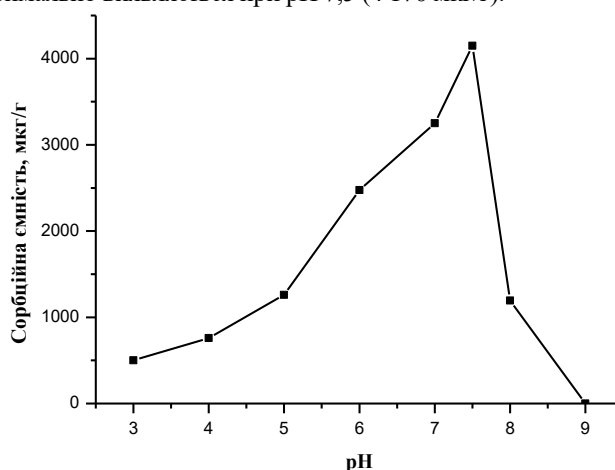


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Al(III) від pH розчину ($C_{Al(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Fig. 1. Dependence of the clinoptilolite sorption capacity toward Al(III) on the solution pH ($C_{Al(III)} = 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

За більших значень рН розчину відбувається зниження сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Al(III), а за рН 9 сорбції Al(III) практично немає (рис. 1). Зі зміною рН змінюється форма існування Al(III) у розчині. Алюміній у комплексних сполуках виявляє координаційне число 6, а також, згідно з [26], за низьких концентрацій Al(III) у розчинах з рН 7,5 (умови максимальної сорбції) перебуває переважно у формі нейтрального аквагідроксокомплексу $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рис. 2). У випадку вищих значень рН суттєво зменшується частка $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ і стрімко зростає частка аніонного аквагідроксокомплексу $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. За рН 9,0 існує лише $\sim 5\%$ нейтрального аквагідроксокомплексу $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. На підставі аналізу характеру зміни залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчину Al(III) (рис. 1) і розподілу форм існування Al(III) у розчинах різної кислотності (рис. 2) можна зробити висновок, що закарпатський клиноптилоліт найефективніше сорбує нейтральний аквагідроксокомплекс $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Згідно з [18], максимальна сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту стосовно Sc(III) досягається з розчинів за рН 8,0. Проаналізувавши характер кривих залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчинів Sc(III) [18] та Al(III) (рис. 1), ми вибрали оптимальне значення кислотності розчину (рН 9,0) для розділення Sc(III) та Al(III). За цих умов Al(III) взагалі не сорбується, а сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) становить $\sim 50\%$ від її максимального значення, що наявне під час сорбції Sc(III) з розчинів за рН 8,0.

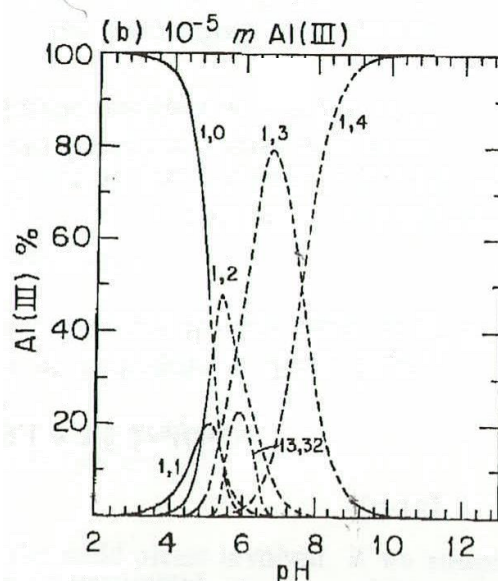


Рис. 2. Діаграма розподілу різних форм Al(III) залежно від рН розчину: 1,0 – Al^{3+} ; 1,1 – AlOH^{2+} ; 1,2 – $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; 1,3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 1,4 – $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; 13,32 – $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ ($C_{\text{Al(III)}} = 10^{-5} \text{ M}$)

Fig 2. Dependence of the Al(III) species fraction on pH: 1.0 – Al^{3+} ; 1.1 – AlOH^{2+} ; 1.2 – $\text{Al}(\text{OH})_2^+$; 1.3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$; 1.4 – $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; 13.32 – $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ ($C_{\text{Al(III)}} = 10^{-5} \text{ M}$)

Досліджено вплив різних кількостей Al(III) на сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) з розчинів за рН 9,0 (табл. 2). З'ясовано, що 10-кратний вміст Al(III) не впливає на сорбцію Sc(III) на клиноптилоліті. Отже, слідові кількості Sc(III) можна концентрувати і вилучати із розчинів, які містять 10-кратний надлишок Al(III). Причому досягається також розділення Sc(III) та Al(III). За вищих вмістів Al(III) в розчині унеможлилювався процес фіксації моменту проскакування Sc(III).

Таблиця 2

Вплив Al(III) на сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) за різних співвідношень концентрацій цих металів ($C_{Sc(III)} = 1,0$ мкг/мл; рН 9,0)

Table 2

The effect of Al(III) presence on the clinoptilolite sorption capacity toward Sc(III) at the different concentrations ratio of these metals ($C_{Sc(III)} = 1.0$ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; рН 9.0)

Співвідношення концентрацій іонів (Sc(III) : Al(III))	Сорбційна ємність (мкг/г)
1 : 0	3 335
1 : 0,5	3 330
1 : 1	3 300
1 : 2	3 350
1 : 5	3 335
1 : 10	3 340

Можливість концентрування та вилучення слідових кількостей Sc(III) із розчинів, які містять Si(IV), вивчали за оптимальних умов сорбції Sc(III) на закарпатському клиноптилоліті. Відомо, що максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) (6 570 мкг/г) проявляється у слабколужних розчинах за рН 8,0 [18]. Теоретично сполуки Si(IV) можуть сорбуватись лише на попередньо активованій Na-формі клиноптилоліту шляхом термічної і частково кислотної обробки згідно з обмінним механізмом [27]. Проте в літературі немає даних стосовно можливості сорбції Si(IV) на неактивованій формі клиноптилоліту.

Досліджено вплив різних кратних вмістів Si(IV) на концентрування та вилучення Sc(III) неактивованою формою закарпатського клиноптилоліту з розчинів за рН 8,0 у динамічних умовах. Як бачимо з табл. 3, 150-кратний надлишковий вміст Si(IV) не впливає на ефективність сорбції Sc(III). Це свідчить про те, що з таких розчинів можна концентрувати і вилучати слідові кількості Sc(III) і, відповідно, розділяти Sc(III) та Si(IV). За вищих вмістів Si(IV) в розчинах унеможлилювався процес фіксації моменту проскакування Sc(III).

Таблиця 3
 Вплив різних кратних вмістів Si(IV) на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) ($C_{Sc(III)} = 1,0$ мкг/мл; pH 8,0)

Table 3
 The influence of Si(IV) different amounts on the sorption capacity of clinoptilolite toward Sc(III) ($C_{Sc(III)} = 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; pH 8.0)

Співвідношення $C_{Si(IV)}/C_{Sc(III)}$	Сорбційна ємність (мкг/г)
1	6 570
10	6 560
50	6 565
100	6 560
150	6 500

Розчини, із яких найефективніше сорбуються Sc(III) та La(III), на закарпатському клиноптилоліті відрізняються за кислотністю. Для Sc(III) оптимальним pH розчину є 8,0 [18], а для La(III) – 9,2 [28]. Ураховуючи таку відмінність в оптимальних умовах сорбції Sc(III) та La(III), ми вивчили можливість концентрування та вилучення слідових кількостей Sc(III) із розчинів, які містять La(III). Концентрування Sc(III) проводили із розчинів за pH 8,0 методом твердофазової екстракції. В табл. 4 наведено результати досліджень впливу La(III) на ефективність сорбції Sc(III). Результати цих досліджень засвідчують, що сумірні кількості La(III) практично не впливають на концентрування Sc(III). За двократного надлишкового вмісту La(III) сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) зменшується приблизно у два рази. Проте навіть така зменшена сорбційна ємність клиноптилоліту дає можливість ефективно концентрувати та вилучати слідові кількості Sc(III) із розчинів.

Таблиця 4
 Вплив La(III) на сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Sc(III) за різних співвідношень концентрацій цих металів ($C_{Sc(III)} = 1,0$ мкг/мл; pH 8,0)

Table 4
 The effect of La(III) presence on the clinoptilolite sorption capacity toward Sc(III) at the different concentrations ratio of these metals ($C_{Sc(III)} = 1.0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; pH 8.0)

Співвідношення концентрацій ($C_{Sc(III)} : C_{La(III)}$)	Сорбційна ємність (мкг/г)
1 : 0	6 570
1 : 0,1	6 565
1 : 0,5	6 450
1 : 1	5 200
1 : 2	3 370

У природних водах та технологічних розчинах концентрація Fe(III) може перевищувати концентрацію Sc(III) на три порядки. Такі високі вмісти Fe(III) унеможливають безпосереднє вилучення Sc(III) із розчинів методом твердофазової екстракції із використанням закарпатського клиноптилоліту як сорбенту. Сорбція Sc(III) на цьому природному цеоліті здійснюється зі слабколужних розчинів, у яких міліграмові кількості Fe(III) утворюють об'ємистий осад переважно у вигляді Fe(OH)₃.

Ми вивчили можливість попереднього відокремлення міліграмових кількостей Fe(III) від мікрограмових кількостей Sc(III) у розчинах шляхом осадження Fe(III) та подальшого сорбційного концентрування Sc(III). Здебільшого Fe(III) осаджують розчином аміаку. Запропонована нами методика відокремлення Fe(III) від Sc(III) передбачає подальше концентрування Sc(III) із одержаних фільтратів з використанням закарпатського клиноптилоліту як сорбенту. Катіони NH_4^+ значно сильніше заважають сорбції Sc(III) клиноптилолітом, ніж катіони Na^+ [18]. Оскільки NH_4OH є слабким електролітом, то для осадження Fe(III) потрібно використати значно вищі концентрації аміаку порівняно із концентрацією NaOH. Тому використання розчину аміаку як осаджувача призведе до підвищеної концентрації катіонів NH_4^+ у фільтраті і, відповідно, до значного зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Sc(III). Проте відомо, що більш кількісне відокремлення Fe(III) від Al(III) простежується у випадку використання розчину NaOH як осаджувача. Оскільки Скандій та його гідроксид за амфотерними властивостями подібний до Алюмінію та його гідроксиду, то для відокремлення цих металів як осаджувач Fe(III) був вибраний розчин NaOH. Уже в слабкокислому розчині при $\text{pH} \sim 4$ осадження Fe(III) буде кількісним, а ще повніше у нейтральному або слабколужному розчинах.

Було досліджено два модельні розчини з $\text{pH} 2,0$, які одночасно містили Sc(III) та Fe(III). Концентрація Sc(III) в розчинах становила 1 мкг/мл, а концентрація Fe(III) в одному з розчинів дорівнювала 1 мг/мл, а в іншому – 3 мг/мл. До 500 мл попередньо підігрітих до $\sim 50^\circ\text{C}$ модельних розчинів повільно додавали 100 мл 0,05 М розчину NaOH за одночасного перемішування та доводили pH до 9,0. Осад відфільтровували на щільному фільтрі (синя стрічка) і промивали 100 мл розведеного розчину NaOH з $\text{pH} 9,0$. До фільтрату додавали воду до об'єму ~ 950 мл, за допомогою розведеного розчину HNO_3 доводили pH до 8,0, після чого розчин переносили в мірну колбу і водою доводили об'єм розчину до 1 л. Аліквотну частину розчину аналізували на вміст Sc(III) фотометричною методикою з використанням ксиленолового оранжевого, яку детально описано в розділі 2. “Матеріали та методика експерименту”. Результати фотометричного аналізу засвідчили, що вміст Sc(III) у фільтраті, одержаного з модельного розчину, який містив 1 000-кратний надлишок Fe(III), становив 85 % від вмісту Sc(III) у вихідному модельному розчині. Вміст Sc(III) у фільтраті, одержаного з модельного розчину, який містив 3 000-кратний надлишок Fe(III), становив 70 % від вмісту Sc(III) у вихідному модельному розчині. Вважаємо, що незначні втрати Sc(III) пов'язані із частковим його співосадженням під час осадження Fe(III) у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який є ефективним колектором. У режимі твердофазової екстракції із використанням закарпатського клиноптилоліту як сорбенту досягнуто повноту вилучення Sc(III) із розчинів ($\text{pH} 8,0$), одержаних за розведення фільтратів, які не містили Fe(III).

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Al(III) у динамічних умовах. З'ясовано, що клиноптилоліт найефективніше сорбує Al(III) із розчинів за $\text{pH} 7,5$. Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Al(III) становить 4 170 мкг/г. Ураховуючи певні відмінності в характерах кривих залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від pH розчинів Sc(III) та Al(III), вибрано оптимальне значення кислотності розчину ($\text{pH} 9,0$) для розділення Sc(III) та Al(III).

Виявлено, що слідові кількості Sc(III) можна концентрувати і вилучати із розчинів, які містять 10-кратний надлишок Al(III).

Досліджено вплив різних кратних вмістів Si(IV) на концентрування та вилучення Sc(III) клиноптилолітом з розчинів за pH 8,0 у динамічних умовах. Показано, що 150-кратний надлишковий вміст Si(IV) не впливає на ефективність сорбції Sc(III). Із таких розчинів можна концентрувати і вилучати слідові кількості Sc(III) і, відповідно, розділяти Sc(III) та Si(IV).

Методом твердофазової екстракції з використанням закарпатського клиноптилоліту як сорбенту можна концентрувати та вилучати Sc(III) із слабколужних розчинів (pH 8,0), які містять сумірні кількості La(III).

Запропоновано процедуру попереднього відокремлення Fe(III) від слідових кількостей Sc(III) у розчинах шляхом осадження Fe(III) у вигляді його гідроксиду та подальшого сорбційного концентрування Sc(III) на клиноптилоліті. Під час відокремлення 1 000- і 3 000-кратних надлишків Fe(III) втрати Sc(III) становлять лише 15 та 30 %, відповідно.

1. *Bernhard F.* Scandium mineralization associated with hydrothermal lazurite-quartz in the Lower Austroalpine Grobgneis complex, East Alps, Austria // *Mineral Deposits in the Beginning of the 21st Century*. Lisse Balkems, 2001.
2. *Kristiansen Roy.* Scandium – Mineraler I Norge // *STEIN (Norwegian)*. 2003. P. 14–23.
3. *Knysh I. B.* Prospect of utilization of wastes of coal industry of Lviv region as a new mineral raw material // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Geol.* 2006. Vol. 20. P. 111–123 (in Ukrainian).
4. *Ahmad Zaki.* The properties and application of scandium-reinforced aluminum // *JOM* 55(2). 2003. P. 35–39. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0224-6>
5. *Hammond C. R.* CRC Handbook of Chemistry and Physics 85th ed, Section is the Elements. 2005.
6. *Simpson R.* Lighting Control: Technology and Applications // *Focal Press*. 2003. P. 188. DOI: <https://doi.org/10.4324/9780080926766>
7. *Shvyd'ko Y., Röhlberger R., Kocharovskaya O.* et al. Resonant X-ray excitation of the nuclear clock isomer ⁴⁵Sc // *Nature*. 2023. Vol. 622. P. 471–475. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06491-W>
8. *Sendel E. B.* Colorimetric determination of traces of metals. Published by Interscience Publishers, Inc. New York, 1959.
9. *Kurochkin V. D., Romanenko O. M., Skulskyer M. O.* et al. Determination of Rare Earth Elements and some toxic elements in mine waters of Donetsk region by GD-MS // *Methods Objects Chem. Anal.* 2014. Vol. 9, No. 2. P. 59–64. [http://moca.net.ua/print/moca_2014_09\(2\)_59-64p.pdf](http://moca.net.ua/print/moca_2014_09(2)_59-64p.pdf)
10. *Maya F., Cabello C. P., Ghani M.* et al. Emerging materials for sample preparation // *J. Sep. Sci.* 2018. Vol. 41, No. 1. P. 262–287. DOI: <https://doi.org/10.1002/jssc.201700836>
11. *Asadollahzadeh M., Torkaman R., Torab-Mostaedi M.* Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends // *Sep. Purif. Rev.* 2021. Vol. 50, No. 4. P. 417–444. DOI: <https://doi.org/10.1080/15422119.2020.1792930>

12. *Bunina Z., Bryleva K., Yurchenko O., Belikov K.* Sorption material based on ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers for rare earth elements extraction from aqueous solutions // *Adsorp. Sci. Technol.* 2017. Vol. 35. P. 545–559. DOI: <https://doi.org/10.1177/0263617417701455>
13. *Balaram V.* Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front.* 2019. Vol. 10. P. 1285–1303. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
14. *Artiushenko O., Freire da Silva R., Zaitsev V.* Recent advances in functional materials for rare earth recovery: A review // *Sustain. Mater. Technol.* 2023. Vol. 37. e00681. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00681>
15. *Velarde L., Sadegh Nabavi M., Escalera E.* et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review // *Chemosphere.* 2023. Vol. 328. 138508. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
16. *Ślota E., Vasylechko V., Yaremko Z.* et al. Neodymium sorption on the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite // *Heliyon.* 2023. Vol. 9, No. 11. e21264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21264>
17. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Zakordonskiy V.* et al. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples // *Chem. Centr. J.* 2015. Vol. 9, No. 45. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0118-z>
18. *Vasylechko V., Korpalo Ch., Gryshchouk G.* Sorption of Sc (III) on Transcarpathian Clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Vol. 55, No. 1. P. 266–274 (in Ukrainian).
19. *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.
20. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E., Penchov V. Z.* et al. Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits // *Khim. Techol. Vody.* 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140.
21. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpation Mordenite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14, No. 5. P. 267–277.
22. *Marchenko Z.* Photometric determination of elements. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1968.
23. *Osadchyi V. I., Nabyvanets B. Y., Osadcha N. M., Nabyvanets Yu. B.* Hydrochemical handbook: Surface waters of Ukraine. Hydrochemical calculations. Methods of analysis. Kyiv: Nika-Center, 2008. 656 c. (in Ukrainian).
24. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Khanas O.* et al. Preconcentration of the Dy(III) using Transcarpathian Clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2023. Vol. 64. P. 198–214 (in Ukrainian). DOI: <https://dx.doi.org/10.30970/vch.6401.198>
25. *Vasylechko V. O., Stechynska E. T., Stashkiv O. D.* et al. Sorption of Neodymium and Gadolinium on Transcarpathian Clinoptilolite // *Acta Phys. Pol. A.* 2018. Vol. 133(4). P. 794–797. DOI: [10.12693/APHYSPOLA.131.794](https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.131.794)
26. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.

27. *Armburuster T.* Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In: Vedrine J. (eds.) Zeolites and mesoporous materials at the dawn of the 21st century. Studies in surface science and catalysis. London. 2001. Vol. 135. P. 13–27.
28. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Piekna I. M.* et al. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of lanthanum from aqueous solution // Book of Abst. Internat. research and practice conf. “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2023). Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. P. 97.

**PRECONCENTRATION OF TRACE QUANTITIES OF Sc(III)
FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY TRANSCARPATHIAN
CLINOPTILOLITE IN THE PRESENCE OF Al(III), Fe(III), Si(IV) AND La(III)**

**V. Vasylechko^{1,2*}, G. Gryshchouk¹, Ch. Shabalkina¹, N. Vovk¹,
Ya. Kalychak¹, O. Kostiv¹, A. Doletska¹, S. Bagday¹**

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: vasylechko@ukr.net

The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite toward Al(III) under dynamic conditions were studied. Clinoptilolite most efficiently sorbs Al(III) from neutral solutions at pH 7.5, mainly in the form of a neutral aqua hydroxo complex $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$. The sorption capacity of clinoptilolite toward Al(III) is 4 170 $\mu\text{g/g}$. The optimal value of the solution acidity (pH 9.0) was chosen for the separation of Sc(III) and Al(III) due to specific differences in the curves of the dependence of the clinoptilolite sorption capacity on the Sc(III) and Al(III) solutions pH. It was established that Sc(III) trace amounts can be concentrated and separated from solutions containing a 10-fold Al(III) excess.

The Si(IV) influence on the Sc(III) concentration and separation from solutions with pH 8.0 by clinoptilolite under dynamic conditions was studied. A 150-fold excess of Si(IV) does not affect the efficiency of Sc(III) sorption. Trace amounts of Sc(III) can be concentrated and recovered from slightly alkaline solutions, and Sc(III) and Si(IV) can be separated accordingly.

Using the solid-phase extraction method with clinoptilolite as a sorbent, it is possible to concentrate and extract Sc(III) from weakly alkaline solutions (pH 8.0) containing equimolar amounts of La(III).

The procedure of sorption concentration of the Sc(III) trace amounts on clinoptilolite after preliminary separation from Fe(III) in solutions as Fe(III) hydroxide precipitation was proposed. During the Fe(III) separation in the 1000- and 3000-fold excesses toward Sc(III), the loss of Sc(III) amount is 15 and 30 %, respectively.

Keywords: sorption, solid phase extraction, clinoptilolite, sample preparation, concentration, separation, Scandium, Aluminum, Silicon, Lanthanum, Iron.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2023

Прийнята до друку 09.09.2024