ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2015. Випуск 56. Ч. 1. С. 192–202
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2015. Issue 56. Pt. 1. P. 192–202

УДК 543.544.6.422.546.65

КИСЛОТНО МОДИФІКОВАНИЙ ЗАКАРПАТСЬКИЙ КЛИНОПТИЛОЛІТ ЯК СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ ЄВРОПІЮ (III)

В. Василечко[1,2], Г. Грищук[1], О. Нижник[1], Я. Каличак[1]

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

[2]Львівська комерційна академія, вул. Самчука, 9 , 79011 Львів, Україна

Вивчено сорбційні властивості кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно Eu(III) у динамічних умовах. Найефективнішою кислотою-модифікатором виявилась 1 М HNO_3. За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; pH 9,5; температура попереднього прогрівання Н-клиноптилоліту – 50 °С, швидкість пропускання розчину Eu(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв) сорбційна ємність Н-клиноптилоліту становить 21,7 мг/г. Зі зменшенням швидкості пропускання розчину Eu(III) з 5 до 3 мл/хв сорбційна ємність кислотно модифікованого клиноптилоліту збільшується до 45,3 мг/г, що в 6 разів більше ніж сорбційна ємність природної форми закарпатського клиноптилоліту стосовно Eu(III). Найліпшим десорбентом Eu(III) є 6 М розчин HCl, який забезпечує практично повне вилучення Eu(III). На основі кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту запропонований метод концентрування слідових кількостей Європію з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього рідкісноземельного елемента фотометричним методом з використанням арсеназо III.

Ключові слова: сорбція, концентрування, Європій, твердофазова екстракція, Н-клиноптилоліт.

Європій належить до найбільш рідкісних елементів. Водночас його широко використовують як компонент люмінофорів, а також у ядерній техніці, оскільки є одним з найефективніших поглиначів нейтронів [1]. Європій, як мікроелемент, виявлений у морській та мінеральній воді [2].

У більшості випадків методи визначення мікроелементів потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, охоплює концентрування, розділення та вилучення їх з природних об’єктів і технологічних розчинів. Для аналітичних цілей, де необхідно розділяти слідові кількості рідкісноземельного елемента (РЗЕ), найекспреснішими і найефективнішими виявились методи іонообмінної та екстракційної хроматографії [3, 4]. Під час аналізу природних вод, технологічних розчинів на вміст Eu часто виникає потреба попереднього концентрування, розділення і/або вилучення цього лантаноїду. Перспективним у цьому є метод твердофазової екстракції, який щораз більше використовують для підготовки проб до аналізу [4–8]. Підтвердженням актуальності застосування сорбентів в аналітичній хімії лантаноїдів є опублікована 2014 р. оглядова стаття в одному з найбільш рейтингових журналів “Trends in Analytical Chemistry” [9].

© Василечко В., Грищук Г., Нижник О. та ін., 2015

Статистика свідчить, що процес пробопідготовки займає в середньому 60 % сумарного часу дослідження і є джерелом > 45 % помилок під час кількісного визначення аналітів у пробах. Застосування методу твердофазової екстракції дає змогу суттєво знизити ці значення. Твердофазова екстракція приводить до скорочення витрат завдяки зменшенню кількості використовуваних розчинників і спрощенню їхньої утилізації після аналізу. Цей метод затребуваний навіть під час аналізу зразків такими селективними і високочутливими методами, якими є атомна абсорбція [8, 10] та індуктивно-зв'язана плазма [4–6].

Перелік та характеристики відомих сорбентів Eu(III) з водних розчинів детально описано в працях [9, 11]. У твердофазовій екстракції щораз більше використовують природні цеоліти [5, 10, 12–21]. Раніше [11, 22] ми дослідили сорбційні властивості природної форми закарпатського клиноптилоліту стосовно Eu(III).

Унікальність природних цеолітів полягає не лише у високій ефективності та селективності сорбційних процесів, а й у широких можливостях проведення хімічного та структурного модифікування цих мінералів з метою зміни їхніх властивостей у потрібному напрямі. Відомо, що водневі форми цеолітів суттєво відрізняються від немодифікованих цеолітів сорбційними властивостями і переважно виявляють вищу сорбційну ємність стосовно іонів важких металів. Найпростішим методом одержання Н-форми природних цеолітів, а отже, і їхньої активації як сорбентів, є оброблення цих мінералів розчинами кислот.

Наша мета – вивчити сорбційні властивості кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей європію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього сорбенту в методі твердофазової екстракції.

Клиноптилоліт з родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить 59 $м^2/г$ [23]. 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 [24].

Використовували реактиви марок о. с. ч., х. ч. та ч. д. а. Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М водному розчині $Na_2B_4O_7$, усі інші розчини реагентів – на бідистиляті. Стандартний розчин Eu(III) готували із солі $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ марки х. ч. Вміст Eu(III) у розчині контролювали комплексонометричним титруванням згідно з [25].

Модифікування клиноптилоліту проводили так: зразки клиноптилоліту масою 6 г обробляли 200 мл розчину кислоти відповідної концентрації впродовж 24 год. Згідно з працею [26], 24-годинний контакт закарпатського клиноптилоліту з розчинами кислот забезпечує максимальну активність цього природного цеоліту. Після цього старанно відмивали цеоліт від аніонів, висушували за кімнатної температури і застосовували для експерименту.

Сорбційні властивості кислотно модифікованого клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Eu(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження у динамічних умовах детально описано у [27]. Момент проскакування європію(III) фіксували

фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу європію(III) з сульфарсазеном. Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого до оранжевого, починаючи з концентрації іонів європію(III) 100 нг/мл. Це дало змогу визначити момент проскакування Eu(III) візуально і/або за допомогою фотометра КФК–2 при 540 нм, ℓ = 2 см.

Десорбцію сконцентрованого на Н-клиноптилоліті Європію проводили пропусканням 15 мл розчину десорбенту через концентрувальний патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирали в мірну колбу ємністю 25 мл і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки. Оскільки ефективними десорбентами Eu(III) з кислотно модифікованого клиноптилоліту є розчини мінеральних кислот, то розчини, одержані під час десорбції Eu(III), містять значно більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Eu(III) на Н-клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Eu(III) з сульфарсазеном виявилась недостатньою у разі аналізу елюатів, отриманих під час десорбції Eu(III). З огляду на це для визначення вмісту десорбованого Eu(III) у розчині ми використали фотометричну методику на основі арсеназо III [28, 29], яка хоча й поступається за чутливістю, проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. З метою усунення впливу Fe^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} ми в систему додатково вводили ЕДТА, сегнетову сіль, аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти. Оптичну густину розчинів вимірювали при λ = 670 нм на фотометрі КФК–2.

Як розчин порівняння використовували розчин, який містив усі компоненти, окрім Eu(III). Процеси сорбції та десорбції вивчали за температури 20±1 °С.

Під час взаємодії кислот з цеолітами відбувається іонний обмін, а також можливе деалюмінію вання цих алюмосилікатів. Очевидно, що сорбційні властивості кислотно модифікованих цеолітів залежатимуть від природи і концентрації кислот, які використовують для модифікації, від часу контакту сорбенту з розчином кислот. Особливості процесів кислотної модифікації закарпатського клиноптилоліту описані в працях [26, 30, 31]. Ми знайшли оптимальні умови одержання кислотно модифікованих зразків клиноптилоліту, які виявляють високу сорбційну ємність стосовно європію (III). Для врахування впливу концентрації та природи кислоти на модифікацію цеоліту вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту, модифікованого розчинами з різною концентрацією нітратної, сульфатної та хлоридної кислот. З'ясовано, що найефективніше сорбує Eu(III) кислотно модифікований зразок, одержаний у разі обробки цеоліту 1 М розчином HNO_3 (рис. 1).

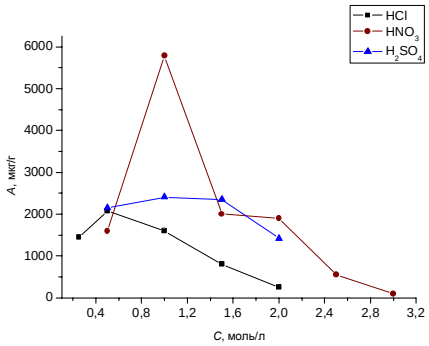


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту від концентрації кислоти-модифікатора (pH 9,0; V = 5,0 мл/хв; $C_{Eu(III)}$ = 1,0 мкг/мл).

Використання розчинів HCl і H_2SO_4 як кислот модифікаторів приводить до одержання кислотно модифікованих зразків цеоліту, які мають значно меншу сорбційну ємність стосовно Eu(III). Проте, як і у випадку використання нітратної кислоти, найефективнішими виявились зразки клиноптилоліту, оброблені також розведеними розчинами хлоридної (0,5 М) та сульфатної (1 М) кислот. Під час обробки клиноптилоліту розведеними (0,1–1 М) розчинами кислот відбувається іонний обмін без суттєвого деалюмінію вання цеоліту і без помітного впливу на його структуру [26, 30, 32]. У цьому випадку може розчинятись Al_2O_3, який міститься на поверхні клиноптилолітових зерен, і незначна частина алюмокисневих тетраедрів, які нестійкі в кислотному середовищі. Під час такої кислотної модифікації клиноптилоліту частина йонів Al(III) переходить в обмінний комплекс сорбенту [26, 33, 34]. Як приклад, частка йона Al^{3+} в обмінному комплексі H-форми закарпатського клиноптилоліту у випадку сорбції Cd(II) становить ~ 10 % [26]. На відміну від двозарядних іонів *d*-елементів, іони Eu(III) більше споріднені з іонами Al(III). Тому очевидно, що утворення H-форми клиноптилоліту зі збереженням його структури та наявністю йонів Al^{3+} в обмінному комплексі приводить до підвищення сорбційної ефективності цеоліту стосовно Eu(III). У подальших дослідженнях використовували кислотно модифіковані зразки клиноптилоліту, одержані його обробкою 1 М розчином HNO_3.

Вивчено сорбцію Eu(III) на кислотно модифікованому клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 2). Потрібне значення pH розчинів солі Eu(III) створювали, додаючи розведені розчини HNO_3 або NaOH. Одержані дані засвідчують, що на H-формі клиноптилоліту йони Eu(III) найефективніше сорбуються зі слабколужних розчинів. На кривій цієї залежності простежуємо максимум при pH 9,5. Раніше [35] ми з'ясували, що максимальна сорбційна ємність H-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно Tb(III) виявляється при pH 8,8. Водночас із розчинів при pH 9,5 H-клиноптилоліт практично не сорбує Tb(III). Такі відмінності сорбційної ефективності кислотно модифікованого клиноптилоліту стосовно Eu(III) і Tb(III) дають змогу концентрувати Eu(III) за наявності Tb(III), а також розділяти ці лантаноїди з розчинів при pH 9,5. Очевидно, що, як і у випадку Tb(III) [35], H-клиноптилоліт ефективно сорбує катіонні та нейтральні аквагідроксокомплекси Eu(III), зокрема $[Eu(OH)(H_2O)_7]^{2+}$, $[Eu(OH)_2(H_2O)_6]^{+}$, $[Eu(OH)_3(H_2O)_5]^{+}$. Оскільки іонний радіус Eu^{3+} є більшим, ніж іонний радіус Tb^{3+}, то й утворення таких гідролізованих розчинних форм Eu^{3+} порівняно з Tb^{3+} відбувається за дещо вищих значень pH. Очевидно, що у більш лужних розчинах переважатимуть аніонні комплекси Eu(III), які, як відомо, майже не сорбуються на цеолітах.

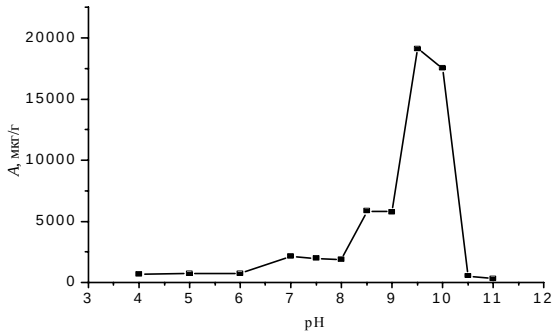


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності H-форми клиноптилоліту від pH розчину (V = 5,0 мл/хв; $C_{Eu(III)}$ = 1,0 мкг/мл).

Сорбційні властивості кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту також залежать від його попередньої термічної обробки [26, 35]. Тому зразки H-клиноптилоліту нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год, а після охолодження в ексикаторі визначали їхню сорбційну ємність стосовно Eu(III). Одержані результати зображено на рис. 3. На кривій залежності виділені три максимуми за температур 50, 180–200 і 400 °C. Найефективніше сорбують Eu(III) зразки H-клиноптилоліту, попередньо прогріті при 50 °C. Відомо [36], що за температури ≤100 °C у клиноптилоліті простежується видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води.

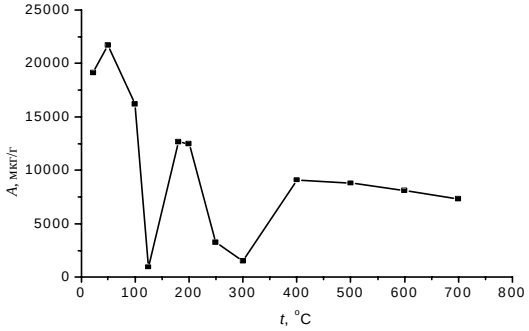
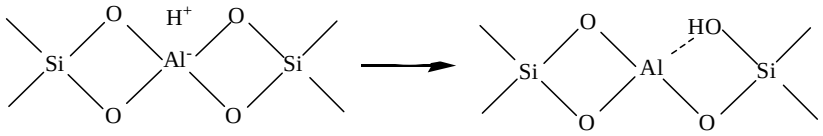


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності H-форми клиноптилоліту від температури попередньої обробки (pH 9,5; V = 5,0 мл/хв; $C_{Eu(III)}$ = 1,0 мкг/мл).

Ця перша стадія термодесорбції води з поверхні цеоліту має низький енергетичний бар'єр. Швидкість цієї стадії визначена швидкістю дифузії води з поверхні в об'ємну фазу – це зовнішньодифузійна область процесу термодесорбції. У цій області видаляється лише незначна частка вологи, зв'язаної з цеолітом, – у межах 1–2 %. Проте, імовірно, що саме процеси першої стадії термодесорбції води зумовлюють підвищення на ~15 % сорбційної ємності зразків клиноптилоліту, попередньо прогрітих при 50 °C, порівняно з непрожареними зразками. Подальше попереднє прожарювання кислотно модифікованого клиноптилоліту до 125 °C різко погіршує його сорбційні властивості стосовно Eu(III). Згідно з [26], у цьому температурному інтервалі відбувається часткова аморфізація структури H-клиноптилоліту, що, імовірно, і є причиною зниження його сорбційної ефективності. В інтервалі температур 125–180 °C простежується збільшення сорбційної ємності. За таких температур у закарпатському клиноптилоліті відбувається друга стадія термодесорбції води, для якої характерне високе значення енергії активації, що свідчить про явно виражений активаційний механізм цього процесу [36]. Цей температурний інтервал пов'язаний з виділенням капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів. Також частково видаляється фізично адсорбована на адсорбційних центрах цеоліту ліганднa вода. Такі процеси сприяють збільшенню сорбційної ємності клиноптилоліту, прожареному в цьому інтервалі температур. Автори [37] довели, що в температурному інтервалі 300–400 °C відбувається часткове перетворення H-клиноптилоліту, під час якого збільшується кількість OH-груп у структурі цеоліту згідно з такою схемою:



Оскільки адсорбційно-активними центрами закарпатських цеолітів стосовно йонів металів є переважно поверхневі ОН-групи [11, 15–23, 26], то, очевидно, плавне збільшення ефективності зразків Н-клиноптилоліту, прожарених за температур 300–400 °С, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп. У подальших дослідженнях використовували зразки Н-клиноптилоліту, які попередньо прогрівали за температури 50 °С.

Відомо [26], що сорбційна ємність Н-форми закарпатського клиноптилоліту суттєво залежить від швидкості пропускання розчину солі металу через сорбент. Результати такої залежності під час сорбції Eu(III), наведені в табл. 1, засвідчують, що зменшення швидкості пропускання розчину Eu(III) через сорбент з 5 до 3 мл/хв приводить до збільшення сорбційної ємності Н-клиноптилоліту більше ніж удвічі, що становить 45,3 мг/г. Це свідчить про те, що максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту за оптимальних умов сорбції Eu(III) є в 6 разів більшою, ніж сорбційна ємність природної форми закарпатського клиноптилоліту [11].

Таблиця 1

Ефективність сорбції Eu(III) Н-клиноптилолітом за різних швидкостей пропускання розчину Eu(III) через сорбент ($C_{Eu(III)}$ = 1,0 мкг/мл; pH 9,5)

Швидкість пропускання розчину, мл/хв	Сорбційна ємність, мг/г
3,0	45,3
4,0	42,2
5,0	21,7

Поряд зі з'ясуванням оптимальних умов сорбції Eu(III) на кислотно модифікованому клиноптилоліті важливим етапом досліджень є вибір ефективного десорбенту сконцентрованого Eu(III) на сорбенті з подальшим визначенням цього лантаноїду. Як десорбенти використовували розчини HNO_3, HCl і H_2SO_4, а також 1 М NaCl, підкислений розчином HCl до pH 4,0. Результати дослідження (табл. 2) свідчать про те, що найліпшим десорбентом є 6 М HCl, за допомогою якого можна десорбувати практично весь Європій, сконцентрований на Н-клиноптилоліті.

Таблиця 2

Ефективність десорбції Європію (III) з Н-клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
HCl, 6 М	90–100
HCl, 2,4 М	60–70
HNO_3, 2,8 М	80–90
H_2SO_4, 3,6 М	60–70
NaCl, 1 М (підкислений розчином HCl) до pH 4,0	75

Досліджено вплив поширених іонів вод на концентрування Eu(III) кислотно модифікованим клиноптилолітом (табл. 3). З'ясовано, що сорбція слідових кількостей Eu(III) на Н-клиноптилоліті відбувається на фоні основних компонентів вод.

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність Н-клиноптилоліту стосовно Eu(III) ($C_{Eu(III)}$ = 1 мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{іон}/C_{Eu(III)}$
Na^+	30
K^+	30
NH_4^+	4
Mg^{2+}	8
Ca^{2+}	3

Отже, оптимальні умови сорбції Eu(III) на кислотно модифікованому клиноптилоліті такі: модифікатор цеоліту – 1 М розчин нітратної кислоти; температура попередньої термічної обробки цеоліту – 50 °С; діаметр зерен цеоліту – 0,200–0,315 мм; pH – 9,5; швидкість пропускання розчину Eu(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв. Максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту в цих умовах стосовно Eu(III) становить 21,7 мг/г. За швидкості пропускання розчину Eu(III) через сорбент 3 мл/хв максимальна сорбційна ємність кислотно модифікованого клиноптилоліту досягає значення 45,3 мг/г.

Здатність кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту сорбувати слідові кількості Eu(III), висока сорбційна ємність і наявність ефективного десорбенту дають підстави пропонувати цей сорбент для вилучення Eu(III) з водних розчинів, а також для концентрування Eu(III) на стадії підготовки вод до аналізу.

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Eu(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням фотометричним методом.

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм, промивають дистильованою водою і висушують при 20 °С. Висушений зразок клиноптилоліту масою 6 г обробляють 200 мл 1 М розчину HNO_3 упродовж 24 год. Після цього старанно відмивають цеоліт від аніонів. До 0,5–2,0 л досліджуваного розчину додають розчин NaOH або HNO_3 до pH 9,5. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 3 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з тією ж швидкістю. Десорбцію Eu(III) проводять так: 15 мл 6 М розчину HCl пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об'ємом 25,0 мл і бідистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Вміст Eu(III) у розчині визначають фотометричним методом за допомогою арсеназо III. Згідно з цим методом, до 0,5–3,0 мл досліджуваного розчину (pH~1) додають 3 мл 1 % розчину аскорбінової кислоти. Через 2 хв вносять 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 мл 5 % розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину (pH 3,5), 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розводять бідистильованою водою до ~ 20 мл, перемішують і доводять pH розчину до 2,6±0,1. Переносять розчин у мірну колбу об'ємом 25 мл, бідистильованою водою доводять

об'єм розчину до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при λ = 670 нм, як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, окрім Eu(III) ("холостий розчин"). Для побудови градуювального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Eu(III) з розрахунку, щоб концентрації Eu(III) в кінцевому розчині становили 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 2,0 мкг/мл.

Запропоновану методику концентрування Eu(III) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з додатковим уведенням іонів Eu(III). Результати аналізу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення Європію у водопровідній воді (вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів), відібраної 27 квітня 2012 р., а також у воді з додатковим уведенням Eu(III) (n = 3; P = 0,95)

Уведено Eu (III), мкг/мл	Знайдено Eu(III), мкг/мл			$\overline{X}$	s	$\frac{t_a s}{\sqrt{n}}$	$\overline{X} \pm \frac{t_a s}{\sqrt{n}}$
	X_1	X_2	X_3				
0	0	0	0	0			
1,00	0,98	0,96	0,97	0,97	0,01	0,02	0,97±0,02
0,50	0,47	0,46	0,49	0,47	0,02	0,05	0,47±0,05
0,10	0,092	0,095	0,093	0,093	0,0016	0,004	0,093±0,004

Дещо занижені результати визначення Eu у воді, імовірно, пов'язані з незначними втратами лантаноїду під час процесів сорбції і десорбції. Проте ефективність вилучення Eu(III) у запропонованих умовах сорбції і десорбції перевищує 93 %.

Отже, результати аналізу засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Eu(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води, оскільки макрокомпоненти її практично не впливають на повноту вилучення слідових кількостей європію, який був уведений до води.

---

1. *Перепелиця О. П.* Екохімія та ендоекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. К.: НУХТ, Екохім, 2004.
2. *Мешкова С. Б., Топилова З. М., Герасименко Г. И.* Полиметилметакрилат – сорбент для эффективного извлечения лантаноидов из растворов и высокочувствительного люминесцентного определения европия и тербия в водах // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 65–72.
3. *Гшнайднер К., Айринг Л.* Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник. М.: Металлургия, 1982.
4. *Mac Carthy P., Klusman R. W., Cowling S. W., Rice J. A.* Water Analysis // Anal. Chem. 1995. Vol. 67. P. 525R–582R.
5. *Faghihian H., Kabiri-Tadi M.* A novel solid-phase extraction method for separation and preconcentration of zirconium // Microchim Acta. 2010. Vol. 168. P. 147–152.
6. *Kagaya S., Maeba E., Inoue Y.* et al. A solid phase extraction using a chelate resin immobilizing carboxymethylated pentaethylenehexamine for separation and preconcentration of trace elements in water samples // Talanta. 2009. Vol. 79. P. 146–152.

7. *Yu J. C., Jiang Z. T., Liu H. Y.* et al. β-Cyclodextrin epichlorohydryn copolymer as a solid-phase extraction adsorbent for aromatic compounds in water samples // Anal. Chim. Acta. 2003. Vol. 477. P. 93–101.
8. *Ayata S., Kaynak I., Merdivan M.* Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples // Environ. Monit. Assess. 2009. Vol. 153. P. 333–338.
9. *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.
10. *Faghihian H., Hajishabani A., Dadfarnia S., Zamani H.* Use of clinoptilolite loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol as a sorbent for preconcentration of Pb(II), Ni(II), Cd(II) and Cu(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectroscopy // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2009. Vol. 89. N 4. P. 223–231.
11. *Василечко В., Грищук Г., Дерев'янко М.* та ін. Адсорбція Європію на закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 170–179.
12. *Будняк Т. М., Яновська Е. С., Тьортих В. А., Вознюк В. І.* Адсорбційні властивості композита сокирницький клиноптилоліт – поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва // Доп. НАН України. 2011. № 3. С. 141–145.
13. *Al-Degs Y. S., El-Sheikh A. H., Al-Ghouti M. A.* et al. Solid-phase extraction and simultaneous determination of trace amounts of sulphonated and azo sulphonated dyes using microemulsion–modified–zeolite and multivariate calibration // Talanta. 2008. Vol. 75. P. 904–915.
14. *Chen X., Chen S., Liu J., Wang J.* Isolation of hemoglobin from human blood using solid phase extraction with lanthanum (III) modified zeolite // Microchim. Acta. 2009. Vol. 165. P. 217–222.
15. *Vasylechko V. O., Lebedynets L. O., Gryshchouk G. V.* et al. The use of transcarpathian zeolites for concentrating trace contaminats i water // Book of Proceeding.– Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 135 "Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century" / Ed. by A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J Vedrine. Amsterdam; London; – New York; Oxford; Paris; Shannon; Tokyo: Elsevier, 2001.– 8 p. (CD version).
16. *Василечко В., Грищук Г., Свідрак Г., Коркуна О.* Концентрування Sr(II) з водних розчинів на закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2012. Вип. 53. С. 174–184.
17. *Vasylechko V. O., Lebedynets L. O., Gryshchouk G. V.* i in. Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych // Ochrona Środowiska. 1998. NR 3(70). S. 27–30.
18. *Василечко В., Грищук Г., Нерода І.* Адсорбція Pb(II) на закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2009. Вип. 50. С. 177–187.
19. *Василечко В. О., Грищук Г. В., Мельник А. М., Каличак Я. М.* Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту // Наук. зап. НаУКМА. Хімічні науки і технології. 2011. Т. 118. С. 10–16.
20. *Vasylechko V. O., Lebedynets L. O., Gryshchouk G. V.* et al. Investigation of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium // Chem. Anal. (Warsaw). 1999. Vol. 44. P. 1013–1024.

21. *Василечко В., Грищук Г., Сухнацький М.* Сорбція Zn(II) на закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2011. Вип. 52. С. 148–158.
22. *Vasylechko V. O., Cryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* Adsorption of lanthanides on Transcarpathian clinoptilolite // Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications: Book of Abstracts VIII Ukrainian-Polish Symposium Odesa, September 19–24, 2004. Odesa: SCSEIO, 2004. P. 369–372.
23. *Vasylechko V. O., Cryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorp. Sci. Technol. 1999. Vol. 17. N 2. P. 125–134.
24. *Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Пенчов В. Ж.* и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
25. *Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнт Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М., 1975.
26. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of cadmium on asid-modified Transcarpathian clinoptilolite // Micropor. Mezopor. Mat. 2003. Vol. 60. P. 183–196.
27. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpation Mordenite // Adsorp. Sci. and Technol. 1996. Vol. 14. N 5. P. 267–277.
28. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
29. *Горюшина В. Г., Саввин С. Б., Романова Е. В.* Фотометрическое определение редкоземельных элементов в рудах реагентом арсеназо III // Журн. аналит. химии. 1963. Т.18. № 11. С. 1340–1344.
30. *Василечко В. О., Грищук Г. В., Кузьма Ю. Б.* та ін. Адсорбційні особливості кислотно модифікованого закарпатського клиноптилоліту // Зб. праць 3-го Західноукраїнського симпозіуму з адсорбції та хроматографії. Львів, 25–28 травня 2003. Львів.: СПОЛОМ, 2003. С. 62–67.
31. *Korkuna O., Vrublevska T., Reschetilowski W.* Study of Pd(II) Sorption from Aqueous Solutions on the Natural and Acidic–Modified Transcarpathian Clinoptilolite // Polish J. Chem. 2008. Vol. 82. N 1-2. P. 431–442.
32. *Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. И., Филизова Л. Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985.
33. Zeolites and Mesoporous Materials at the Down of the 21st Century, Studies in Surfase Science and Catalysis / Eds. J. Vedrine. Vol. 135. Part C. Elsevier 2001. P. 13–27.
34. *Rožić M., Cerjan-Stefanović S., Kurajica S.* et al. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff // J. Colloid. Interf. Sci. 2005. Vol. 284. P. 48–56.
35. *Василечко В., Вивюрська О., Грищук Г., Каличак Я.* Адсорбція Tb(III) на кислотномодифікованому закарпатському клиноптилоліті // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2010. Вип. 51. С. 151–160.
36. *Закордонський В., Василечко В., Стащук П., Грищук Г.* Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 247–256.
37. *Tomazović B., Ćeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH_4-clinoptilolite / Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 301–308.

ACID-MODIFIED TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE AS A SORBENT FOR THE ELIMINATION OF TRACE AMOUNTS OF EUROPIUM (III)

V. Vasylechko[1,2], G. Gryshchouk[1], O. Nyznyk[1], Ya. Kalychak[1]

[1]Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine

[2]Lviv Academy of Commerce, Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine

The sorption properties of transcarpathian clinoptilolite acid-modified towards Eu(III) at dynamic conditions have been studied. The most effective acid-modifier was the 1 M HNO_3. In optimal conditions (diameter grains of sorbent – 0,200-0,315 mm; pH 9.5; temperature previous heating of H-clinoptilolite – 50 °C; the rate of passing solution Eu(III) with a concentration of 1.0 μg/ml through sorbent – 5 ml/min); sorption capacity of H-clinoptilolite is 21.7 mg/g. Decreasing the speed of passing Eu(III) solution from 5 to 3 ml/min the sorption capacity of acid-modified clinoptilolite increased to 45.3 mg/g, that is 6 times larger than the sorption capacity of natural forms transcarpathian clinoptilolite in relation to Eu(III). The best desorbent of Eu(III) is 6 M HCl solution, which provides almost complete elimination of Eu(III). On the basis of acid-modified transcarpathian clinoptilolite the method of Europium trace amounts preconcentration from water solutions in solid phase extraction mode with next analysis this REE by photometric method using arsenazo III was proposed.

Key words: sorption, preconcentration, Europium, solid phase extraction, H-clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2014
Прийнята до друку 30.12.2014