

УДК 543.054±66.081312+546.42+549.674.3

КОНЦЕНТРУВАННЯ Sr(II) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА ЗАКАРПАТСЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ

В. Василечко^{1,2}, Г. Гришук¹, Г. Свідрак¹, О. Коркуна¹

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

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

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно йонів Sr(II) у динамічному та статичному режимах. За оптимальних умов сорбції Sr(II) зі слабколужних розчинів сорбційна ємність клиноптилоліту становить 9,35 мг/г. Найліпшими десорбентами Sr(II) є розчини 0,1 М Ва(NO₃)₂, 0,1 М NaNO₃ та 0,1 М KCl, які забезпечують 90–100 % вилучення Sr(II). Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Sr(II) з водних розчинів із подальшим аналізом концентрату за допомогою атомно-емісійної полуменевої спектроскопії.

Ключові слова: сорбція, клиноптилоліт, концентрування, природні води, технологічні розчини, стронцій (II).

Іони Sr²⁺ досить близькі за характеристиками до іонів Ca²⁺, тому вони активно включаються в кальцевий обмін, порушуючи нормальну кальцифікацію скелета, спричиняють урівську хворобу (ламкість кісток). Тому надлишок Стронцію в організмі зумовлює передусім ураження кісткової тканини, а також печінки і крові [1].

Для питної води значення ГДК Стронцію – 7 мг/л (другий клас небезпеки). Після аварії на ЧАЕС значна територія України забруднена ізотопом Sr-90 [2]. Питома активність Sr-90 у питній воді не повинна перевищувати 2 Бк/л [3].

У більшості випадків методи визначення мікроелементів потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, охоплює концентрування, розділення та вилучення їх із природних об'єктів і технологічних розчинів. Останніми роками для цих цілей щораз більше використовують метод твердофазової екстракції. Зокрема, під час розробки стандартів США з експресного визначення у воді ізотопів Sr-90 і Sr-89 застосовували метод екстракційної хроматографії [4], тому актуальним є пошук ефективних сорбентів слідових кількостей Sr(II).

Для очищення вод, радіоактивних технологічних розчинів, ґрунтів і навіть організму людини від ізотопів Стронцію часто використовують найпоширеніші природні цеоліти (клиноптилоліт, гейландид, морденіт) [5–16]. Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Sr(II) описані в працях [7, 8]. На основі закарпатського клиноптилоліту запропоновано спосіб одержання цеоліту Р типу жисмондину, який ефективно сорбує Sr(II) [17]. Проте дослідження сорбційних властивостей природних цеолітів щодо використання їх у підготовці проб під час хімічного аналізу вод та технологічних розчинів на вміст Sr(II) не проводили.

Наша мета – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Sr(II) у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного алюмосилікату як 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 м²/г [18]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: SiO₂ – 67,29; TiO₂ – 0,26; Al₂O₃ – 12,32; Fe₂O₃ – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na₂O – 0,66; K₂O – 2,76; H₂O – 10,90 [19].

Використовували реактиви марок о.с.ч., х.ч. і ч.д.а. Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М розчині Na₂B₄O₇, всі інші розчини реагентів – на бідистилаті. Стандартний розчин Sr(II) з $T(\text{Sr}^{2+}) = 1$ мг/мл готували розчиненням наважки висушеної при 200 °С солі SrCO₃ у 10 мл HCl (1:2) і подальшим розведенням розчину бідистильованою водою в мірній колбі об'ємом 1000 мл.

Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали за статичних і динамічних умов. Концентрацію Стронцію в маточних розчинах та елюатах визначали методом атомно-емісійної полуменевої спектрофотометрії в полум'ї пропан-бутан-повітря при $\lambda = 460,7$ нм (спосіб добавок) на атомно-абсорбційному спектрофотометрі AAS-1N. Момент “проскакування” стронцію (II) визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу Sr(II) з сульфарсазеном. З літературних даних відомо, що в аналогічну реакцію з сульфарсазеном вступають іони Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺. Із перелічених елементів закарпатський клиноптилоліт містить лише Fe(III). З огляду на це ми проаналізували розчини, які протекли через концентрувальний патрон, заповнений клиноптилолітом, на вміст Fe(III). Результати фотометричного аналізу з використанням сульфосаліцилової кислоти засвідчили, що концентрація йонів Fe(III) у момент проскакування Sr(II) не перевищує 0,5 мкг/мл. Оскільки в момент проскакування Sr(II) концентрація його в розчині становить ~0,1 мкг/мл, то максимальне значення співвідношення Fe(III)/Sr(II) в таких розчинах може бути 5. Водночас з'ясовано, що допустимий кратний вміст $\text{Fe}^{3+} \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Sr}^{2+}} \right)$ під час фотометричного визначення Sr(II) за допомогою сульфарсазену становить 12,5. Тому під час досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту йони Fe(III) не заважали фіксувати точки проскакування Sr(II). Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого до оранжевого, починаючи з концентрації йонів Sr(II) 100 нг/мл. Це дало змогу визначати момент проскакування візуально і/або за допомогою фотометра КФК-2 при $\lambda = 540$ нм.

Для вивчення сорбційних властивостей клиноптилоліту у статичних умовах у конічну колбу вміщували 0,6 г підготовленого сорбенту і 100 мл розчину солі Sr(II) певної концентрації. Вміст колби періодично перемішували електрострушувачем. Дослідження в динамічних умовах проводили в режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Sr(II) з концентрацією 1 мкг/мл пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Процеси десорбції Sr вивчали за статичних і динамічних умов. Під час десорбції Sr за динамічних умов через сорбційний патрон з сорбентом, який містив сорбовані йони Sr(II), пропускали 15 мл розчину десорбенту зі швидкістю 1 мл/хв, після чого патрон промивали ~7 мл бідистильованої води. Одержаний елюат і про-

мивну воду переносили в мірну колбу ($V = 25$ мл) і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки. Вміст Sr(II) в розчині визначали атомно-емісійним методом. Методи дослідження процесів сорбції і десорбції за статичних і динамічних умов детально описано в [20, 21]. Процеси сорбції і десорбції вивчали при температурі 20 ± 1 °С.

З'ясовано, що ступінь вилучення Sr(II) з водних розчинів за допомогою закарпатського клиноптилоліту суттєво підвищується зі зменшенням концентрації іонів Sr(II) в розчині (табл. 1).

Таблиця 1

Ступінь вилучення йонів Sr(II) з водних розчинів за допомогою закарпатського клиноптилоліту залежно від концентрації Sr(II) в розчині (статичні умови: pH = 5,8; $m_{\text{сорбенту}} = 0,6$ г; $V_{\text{розчину солі Sr(II)}} = 100$ мл; час контакту сорбенту з розчином солі Sr(II) = 1,5 год)

$C_{\text{Sr(II)}}$, мкг/мл	Вміст Sr(II) у вихідному розчині, мкг	Маса сорбованого Sr(II), мкг	Ступінь вилучення Sr(II) з розчину, %
5,0	500	375–400	75–80
20	2000	1440–1500	72–75
80	8000	4375	55

Аналогічну залежність спостерігали болгарські [6] та китайські [11] вчені під час досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту з різних родовищ стосовно іонів Sr(II). Концентрування іонів Sr(II) на гейландиті з водних розчинів також ефективніше відбувається з розчинів, які містять низькі концентрації Sr(II) [5]. Очевидно, це є характерною ознакою природних цеолітів гейландит-клиноптилолітового ряду під час сорбції ними іонів Sr(II). Така особливість клиноптилоліту сприяє розробці методики концентрування слідових кількостей Sr(II) з водних розчинів.

Досліджено залежність сорбції Sr(II) з кислих та слабколужних розчинів від діаметра зерен клиноптилоліту за статичних та динамічних умов. Визначено, що ступінь вилучення Sr(II) з кислого розчину (pH=2,0) збільшується зі зменшенням гранул сорбенту (рис. 1).

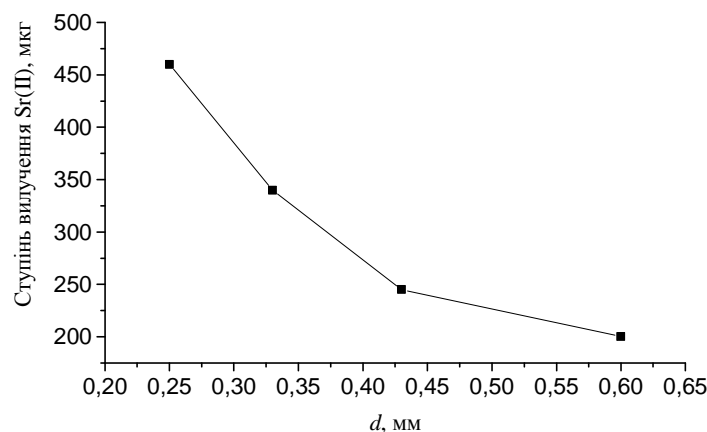


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення Sr(II) з кислого розчину від діаметра d зерен клиноптилоліту за статичних умов (pH=2,0; час контакту сорбенту з розчином солі Sr(II) = 24 год)

Така ж залежність простежується під час сорбції Sr(II) на клиноптилоліті з родовища “Білий пласт” (Східні Родопи) [6] і на природному морденіті з різних родовищ [6, 11]. Такий характер впливу дисперсності зерен сорбентів на ефективність сорбції речовин типовий. Тому несподіваною є знайдена залежність сорбції зі слабколужних розчинів (рН 7,2) від дисперсності зерен закарпатського клиноптилоліту. Причому характер кривих цієї залежності за статичних і динамічних умов є подібним. Як бачимо з рис. 2, на цих кривих простежується максимум сорбції в разі діаметра зерен клиноптилоліту 0,31–0,35 мм. Проте виявлена нами сорбційна особливість закарпатського клиноптилоліту за різних розмірів його зерен не є єдиною для природних цеолітів. Зокрема, азербайджанські вчені, досліджуючи сорбційні властивості клиноптилоліту і морденіту з місцевих родовищ стосовно хлорорганічних речовин, також виявили аналогічну залежність ефективності сорбції цеолітів від їхньої дисперсності [22].

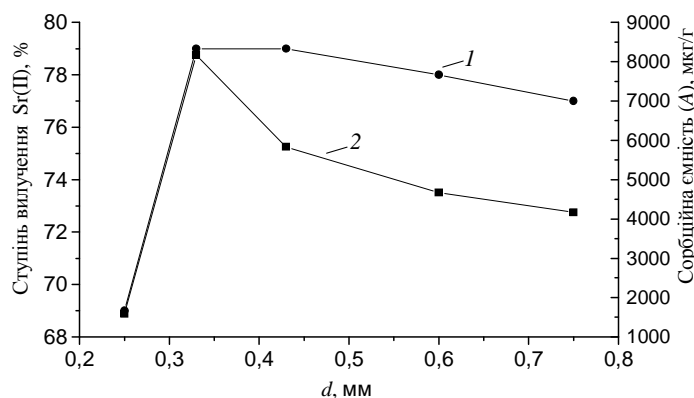


Рис. 2. Ефективність сорбції Sr(II) зі слабколужних розчинів залежно від діаметру зерен клиноптилоліту в статичних (1) та динамічних (2) умовах ($C_{Sr(II)} = 1$ мкг/мл; рН = 7,2; час контакту сорбенту з розчином солі Sr(II) в статичних умовах = 24 год)

Відомо, що адсорбційно-активними центрами стосовно йонів металів є переважно поверхневі ОН-групи закарпатського клиноптилоліту [18, 23, 24]. У кислому середовищі дисоціація поверхневих ОН-груп з утворенням катіонів H^+ пригнічена. Також у кислих розчинах (рН 2,0) можливе часткове утворення Н-форми клиноптилоліту. Зазвичай, Н-клиноптилоліт супроти природної його форми виявляє вищі значення сорбційної ємності стосовно йонів металів. Хімічні форми Sr(II) в кислих і слабколужних розчинах також можуть бути різними. Тому, імовірно, що й механізм сорбції Sr(II) на клиноптилоліті в кислих і слабколужних розчинах є різним. У високодисперсних фракціях клиноптилоліту можливі механічні перешкоди для міграції гідратованого стронцієвого катіона до активних сорбційних центрів, що зумовлює зменшення сорбції Sr(II). Значне подрібнення сорбенту призводить також до збільшення частки пустих порід, оскільки вони поступаються твердістю клиноптилоліту і тому швидше подрібнюються, що сприяє зменшенню сорбції Sr(II) на дрібнодисперсному сорбенті. Тому під час подальших досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно Sr(II) зі слабколужних розчинів як за статичних, так і за динамічних умов доцільно використовувати фракцію клиноптилоліту з діаметром зерен 0,31–0,35 мм.

Вивчено сорбцію стронцію (II) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 3). Потрібне значення рН розчинів солі стронцію (II) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HCl. Характер кривих залежності ефективності сорбції Sr(II) від рН розчину солі Sr(II) за статичних та динамічних умов загалом є подібним. Як бачимо з рис. 3, у кислих розчинах (рН < 4–5) сорбційна здатність клиноптилоліту стосовно Sr(II) різко зростає. Водночас Sr(II) також ефективно вилучається з нейтральних та слабколужних розчинів (рН 6–8). Такий характер процесу сорбції Sr(II) може бути зумовлений особливостями хімії поверхні цеоліту і формами існування Sr(II) у водних розчинах за різних значень рН. Сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно йонів важких металів є переважно поверхневі ОН-групи [18, 23, 24]. Тому в кислому середовищі, де дисоціація поверхневих ОН-груп пригнічена, сорбція йонів важких металів на клиноптилоліті практично не відбувається. Сорбція катіонів лужноземельних металів, які значно важче піддаються гідролізу, більше відбувається завдяки катіонному обміну. За селективністю під час сорбції на клиноптилоліті катіони лужноземельних металів розміщуються в ряді $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [25].

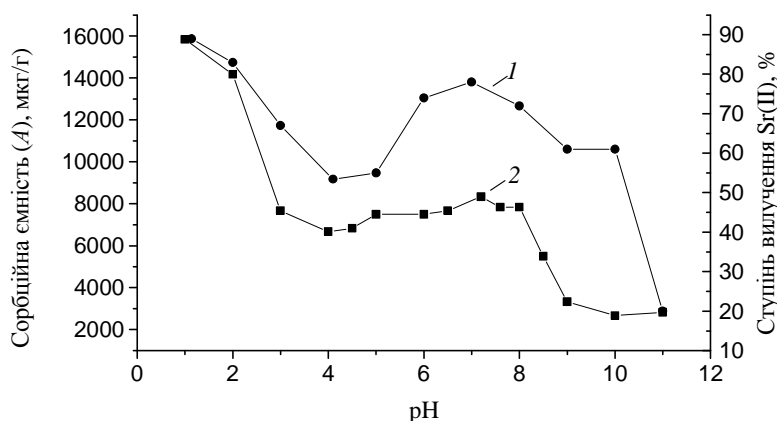


Рис. 3. Ефективність сорбції Sr(II) залежно від рН розчину солі Sr(II) в статичних (1) та динамічних (2) умовах ($C_{Sr(II)} = 1$ мкг/мл; діаметр зерен клиноптилоліту = 0,31–0,35 мм; час контакту сорбенту з розчином солі Sr(II) в статичних умовах = 24 год)

Оскільки закарпатський клиноптилоліт у катіонно-обмінному комплексі, окрім K^+ і Na^+ , містить Ca^{2+} та частково Mg^{2+} , то, очевидно, Sr^{2+} буде ефективно обмінюватись на Ca^{2+} і Mg^{2+} у широкому інтервалі рН. Зі збільшенням кислотності розчинів клиноптилоліт частково перетворюється в Н-форму. У цьому разі, в закарпатському клиноптилоліті H^+ найбільше витісняє K^+ [23]. Іони Sr^{2+} значно легше обмінюються з іонами H^+ , ніж з іонами K^+ , тому в кислих розчинах зі зниженням рН простежується підвищення ефективності сорбції Sr^{2+} . Поверхневі ОН-групи клиноптилоліту головню причетні до сорбції Sr(II) з нейтральних та слабколужних розчинів.

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту суттєво залежать від його попередньої термічної обробки [18, 23, 24]. Промиті дистильованою водою зразки природного клиноптилоліту нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год і після охолодження в ексикаторі визначали їхню сорбційну ємність стосовно йонів Sr(II). Одержані результати показані на рис. 4, з якого бачимо, що сорбційна ємність

непрожареного і прожареного цеоліту до 90 °С не змінюється, з підвищенням температури прожарювання природної форми клиноптилоліту до 110 °С сорбційна ємність його досягає максимального значення, а за подальшого підвищення температури до 165 °С простежують стрімке зниження сорбційної ємності. Саме в цьому температурному інтервалі відбувається видалення клиноптилолітом фізично адсорбованої та частково лігандної води [18]. Відомо [26], що під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів. Можливо, таке блокування каналів призводить до послаблення сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно великих аквакомплексів Sr(II). За подальшого підвищення температури прожарювання до 200 °С спостерігають збільшення сорбції Sr(II) на клиноптилоліті. В процесі дегідратації сильно поляризувальні катіони поляризують частину молекул води, створюють гідроксидний зв'язок з катіонами, а один протон утворює гідроксид (ОН) з одним із атомів Оксигену каркаса, тому збільшення ОН-груп призводить до підвищення сорбційної ємності.

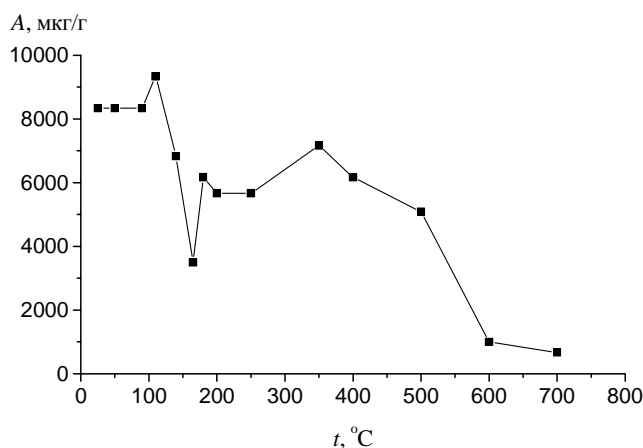
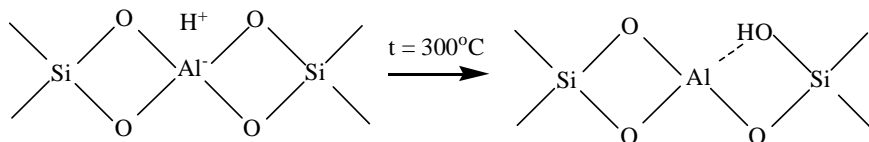


Рис. 4. Залежність сорбційної ємності (A) клиноптилоліту від температури попередньої обробки в динамічних умовах ($C_{Sr(II)}=1$ мкг/мл; pH=7,2; діаметр зерна сорбенту = 0,31–0,35 мм)

Значне підвищення сорбційної ємності зразків клиноптилоліту, прожарених в інтервалі температур 300–350 °С, пояснюють частковим перетворенням клиноптилоліту, згідно з яким збільшується кількість ОН-груп за схемою, запропонованою в [27]:



Зниження сорбційної ємності природного клиноптилоліту, прожареного за температури понад 400 °С, очевидно, зумовлене аморфізацією сорбенту. Саме за таких температур помітно починає аморфізуватись природна форма закарпатського клиноптилоліту [23].

Різне зменшення сорбційних властивостей клиноптилоліту за температур > 500 °С, на нашу думку, можна пояснити процесами глибокого дегідроксилювання поверхні за цих температур, що доведено в [23].

Досліджено вплив поширених катіонів природних і стічних вод на концентрування стронцію (II) клиноптилолітом. Ці дослідження проводили за динамічних умов. Як бачимо з табл. 2, сорбція слідових кількостей Sr(II) на клиноптилоліті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод. Оскільки закарпатський клиноптилоліт ефективно сорбує Sr(II) зі слабкокислих, нейтральних та слабколужних розчинів (див. рис. 3), то для забезпечення сталості рН, а отже, і поліпшення метрологічних характеристик концентрування під час підготовки розчинів доцільно використовувати буферний розчин. З цією метою досліджено можливість використання фосфатного буферного розчину. З'ясовано, що в середовищі $8 \cdot 10^{-4}$ М фосфатного буферного розчину ($\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$) значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Sr(II) не змінюється. Окрім того, використання буферного розчину забезпечує сталу йонну силу розчину, що, відповідно, мінімізує вплив домішок на процес концентрування Sr(II) (див. табл. 2). Дані табл. 2 засвідчують, що допустимі кратні вмісти домішок під час концентрування Sr(II) на клиноптилоліті з фосфатних буферних розчинів збільшуються в 2,0–2,5 раза.

Таблиця 2

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

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Sr(II)}}$	
	pH = 7,2 (підведене розчином NaOH)	pH = 7,2 (середовище $8 \cdot 10^{-4}$ М фосфатного буферного розчину)
Na ⁺	50	100
K ⁺	42	100
NH ₄ ⁺	8	20
Mg ²⁺	8	20
Ca ²⁺	8	20

Важливим етапом роботи був пошук ефективних десорбентів Стронцію. Дослідження проводили за статичних та динамічних умов. Як десорбенти апробовано розчини мінеральних кислот (HCl, HNO₃), солей лужних та лужноземельних металів (NaNO₃, NaCl, KCl, Ba(NO₃)₂, CsNO₃) і суміш розчинів NaCl і HCl. Результати десорбції (табл. 3) свідчать про те, що найліпшими десорбентами Стронцію є розчини лужних та лужноземельних металів (за винятком CsNO₃), а 0,1 М розчин Ba(NO₃)₂ забезпечує практично повну десорбцію Стронцію з клиноптилоліту. Висока десорбційна ефективність розчину Ba(NO₃)₂ стосовно Стронцію задовільно корелює з відомим рядом селективності йонного обміну на клиноптилоліті [25]: Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺.

Вища ефективність десорбції у випадку використання Ba(NO₃)₂ як десорбенту зумовлена також тим, що низькосилікатні клиноптилоліти, до яких належить закарпатський клиноптилоліт, селективніші до двозарядних катіонів [28].

Як бачимо з даних табл. 3, розчини мінеральних кислот практично не десорбують Стронцій з клиноптилоліту. Водночас саме розчини мінеральних кислот є ефективними десорбентами більшості важких металів з цього цеоліту [18, 23, 24].

Отже, оптимальні умови сорбції стронцію (II) зі слабколужних розчинів на закарпатському клиноптилоліті за динамічних умов такі: температура попередньої термічної обробки цеоліту – 110 °С; швидкість пропускання розчину Sr(II) з концентрацією 1 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв; діаметр зерен цеоліту – 0,31–0,35 мм; рН 7,2.

Таблиця 3

Ефективність десорбції Sr(II) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %	
	динамічні умови	статичні умови (час контакту цеоліту з десорбентом = 1 год)
0,1 М Ва(NO ₃) ₂	95–100	
0,1 М NaNO ₃	95	90–95
0,1 М KCl	85–90	90
0,1 М NaCl	85–90	90
0,1 М NaCl (підкислений розчином HCl pH=3,3)	40	
0,1 М CsNO ₃	3–5	
7,5 М HNO ₃	1–2	
3 М HNO ₃	1–2	
6 М HCl	1–2	
2,5 М HCl	1–2	

Максимальне значення сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту за цих умов стосовно Sr(II) становить 9,35 мг/г (рис. 4), що більше ніж удвічі перевищує значення сорбційної ємності для цього цеоліту, яке зафіксували В. Гомонай зі співавт. [7]. Така розбіжність значень сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту стосовно Sr(II) зумовлена, на нашу думку, тим, що автори [7] досліджували зразки клиноптилоліту, які були попередньо прожарені при 450 °С. Результати наших досліджень засвідчують, що зразки клиноптилоліту, прожарені при 110 °С, майже вдвічі ефективніше сорбують Sr(II), ніж зразки цього цеоліту, які попередньо прожарені при 450 °С (див. рис. 4).

Здатність закарпатського клиноптилоліту сорбувати низькі та високі концентрації, його висока сорбційна ємність, наявність ефективних десорбентів дають підставу пропонувати цей поширений природний сорбент для вилучення Sr(II) із вод і технологічних розчинів, а також для концентрування іонів Sr(II) на стадії підготовки вод до аналізу.

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Sr(II) в режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням методом атомно-емісійної полуменевої спектрофотометрії.

Методика визначення. Підготовку адсорбенту виконують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,31–0,35 мм, промивають дистильованою водою. Висушений за кімнатної температури клиноптилоліт прожарюють у сушильній шафі при 110 °С упродовж 2,5 год і охолоджують в ексікаторі. До 0,5–2,0 л досліджуваної води, у якій концентрація Sr(II) не повинна перевищувати 2,7 мкг/мл, додають розчин 0,1 М NaOH або 0,1 М HNO₃ до pH 6,5–7,5. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 5 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою ж швидкістю. Десорбцію Sr(II) проводять так: 15 мл 0,1 М розчину Ва(NO₃)₂ пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу місткістю 25,0 мл і бідистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Вміст Sr(II) в розчині визначають за допомогою атомно-емісійної полуменевої спектрофотометрії.

Запропоновану методику концентрування Sr(II) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Результати аналізу водопровідної води, а також води з додатковим уведенням іонів Sr(II) наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення стронцію у водопровідній воді
(вул. Кирила і Мефодія, м. Львів), відібраної 12 травня 2011 р. ($n = 3$; $p = 0,95$)

Сумарна кількість Sr, мкг/мл	Уведено Sr(II), мкг/мл	Знайдено Sr(II), 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				
1,30	—	1,20	1,24	1,28	1,24	0,04	0,074	1,24±0,073
1,40	0,10	1,35	1,39	1,33	1,35	0,03	0,055	1,35±0,055
1,80	0,50	1,88	1,79	1,76	1,81	0,062	0,113	1,81±0,113

Дані табл. 4 засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Sr(II) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води, а також індиферентність десорбенту під час визначення Sr методом полуменевої фотометрії.

1. *Перепелиця О.П.* Екохімія та ендекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. К.: НУХТ, Екохім, 2004.
2. *Барановський В.А.* Екологічний атлас України. К., Географіка, 2000.
3. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною / МОЗ України. Наказ від 12.05.2010 р. № 400.
4. *Фомин Г.С., Ческіс А.Б.* Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Справочник / Под ред. С.А. Подлепы. М.: Геликон, 1992.
5. *Orechovska J., Misaelides P., Godelitsas A. et al.* Investigation of HEU-type zeolite crystals after interaction with Sr²⁺ cations in aqueous solution using nuclear and surface analytical techniques // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1999. Vol. 241. N 3. P. 519–527.
6. *Галабова И.М., Градев Г.Д.* Физико-химические исследования ионного обмена цезия и стронция на клиноптилолите и мордените // Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1985. С. 124–130.
7. *Gomonaj V., Gomonaj P., Golub N. et al.* Compatible Adsorption of Strontium and Zinc ions as Well as Vitamins on Zeolites // Adsorp. Sci. Technol. 2000. Vol. 18. N 4. P. 295–306.
8. *Rajec P., Macášek F., Féder M. et al.* Sorption of caesium and strontium on clinoptilolite- and mordenite-containing sedimentary rocks // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. Vol. 229. N 1–2. P. 49–55.
9. *Valcke E., Vidal M., Cremers A. et al.* The use of zeolites as amendments in radio-caesium- and radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part III: A soil-chemical test to predict the potential effectiveness of zeolite amendments // Zeolites. 1997. Vol.18. P. 218–224.

10. *Ратько А.И., Панасюгин А.С.* Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита // *Радиохимия*. 1996. Т. 1. Вып. 1. С. 66–68.
11. *Ye Minglu, Lu shi jun, Quin Chenkou et al.* Investigation of Sorption and Migration of ^{90}Sr on Clinoptilolite and Mordenite // *Radiochim. Acta*. 1998. Vol. 81. P. 103–106.
12. *Liang T.J.* The influence of cation concentration on the sorption of strontium on mordenite // *Appl. Radiation isotopes*. 1999. Vol. 51. P. 527–532.
13. *Elizondo N.V. Ballesteros E., Kharisov B.I.* Cleaning of liquid radioactive wastes using natural zeolites // *Appl. Radiation isotopes*. 2000. Vol. 52. P. 27–30.
14. *Krutilina V.S., Polyanskaya S.M., Goncharova N.A., Panov N.P.* Growth, Photosynthesis, and Uptake of Heavy Metals by Barley and Corn Plants Influenced by Different Methods of Zeolite and Phosphogypsum Application // *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 2000. Vol. 31. N 9&10. P. 1287–1298.
15. *Nikashina V.A., Tyurina V.A., Senjavin M.M. et al.* Comparative characteristics of the ion-exchange properties of natural clinoptilolites from Bulgaria and the USSR for the purpose of purification of liquid wastes from nuclear power plants. Part I: Study of the Equilibrium sorption of cesium and strontium ions from solutions of different composition // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1986. Vol. 105. N 3. P. 175–184.
16. *Тарасевич Ю.И., Кардашева М.В., Поляков В.Е.* Ионнообменные равновесия на клиноптилолите // *Химия и технология воды*. 1996. Т. 18. № 4. С. 346–352.
17. *Бобонич Ф.М., Князева Е.Е., Ильин В.Г. и др.* Синтез поглотителей ионов стронция на основе природных алюмосиликатов // *Журн. прикл. химии*. 1998. Т. 71. Вып. 7. С. 588–591.
18. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O. et al.* Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. N 2. P. 125–134.
19. *Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчов В.Ж. и др.* Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
20. *Василечко В., Гришук Г., Белікова А., Кузьма Ю.* Адсорбція $\text{Cu}(\text{II})$ на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2005. Вип. 46. С. 148–156.
21. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B. et al.* Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpatation Mordenite // *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996. Vol. 14. N 5. P. 267–277.
22. *Рустамов С.М., Язубов А.И., Насири Ф.М., Баширова З.З.* Использование природных цеолитов для очистки сточных вод от хлорорганических соединений // *Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов*. Тбилиси: Мецниереба, 1985. С. 332–338.
23. *Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Lebedynets L.O. et al.* Adsorption of cadmium on asid-modified Thanscarpatian clinoptilolite // *Micropor. Mezopor. Mat.* 2003. Vol. 60. P. 183–196.
24. *Vasylechko V.O., Lebedynets L.O., Gryshchouk G.V. et al.* The use of transcarpathian zeolites for concentrating trace contaminants in 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. Vadrine. Amsterdam: Ellsevier, 2001. 8 p. (CD version).
25. *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, *Studies in Surface Science and Catalysis* / Eds. J. Vadrine. Vol. 135. Part C. Elsevier 2001. P. 13–27.
26. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.И., Филизова Л.Д.* Природные цеолиты. М.: Химия, 1985.

27. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite / Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 301–308.
28. Тарасевич Ю.И., Кардашева М.В., Поляков В.Е. Избирательность ионного обмена на клиноптилолите // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 6. С. 813–818.

CONCENTRATION OF Sr(II) ON TRANSCARPATIAN CLINPTILOLITE

V. Vasylechko^{1,2}, G. Gryshchouk¹, G. Svidrak¹, O. Korkuna¹

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

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

The sorption properties of natural transcarpatian clinptilolite towards Sr(II) at dynamic and static conditions have been studied. The sorption capacity of the clinoptilolite towards Sr(II) is 9.35 mg/g at the optimum sorption conditions in weak alkaline medium. The best desorbent of Sr(II) is 0.1 M Ba(NO₃)₂, 0.1 M NaNO₃ and 0.1 M KCl solution which provides 90–100 % elimination of Sr(II). The method of Sr(II) trace amounts concentration from natural waters with next concentrate analysis by means of flame atomic emission spectrometry has been proposed.

Key words: sorption, clinoptilolite, preconcentration, natural waters, technological concentrate, strontium (II).

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Sr(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ЗАКАРПАТСКОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

В. Василечко^{1,2}, Г. Грищук¹, Г. Свидрак¹, О. Коркуна¹

¹Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина

²Львовская коммерческая академия,
ул. Самчука, 9, 79011 Львов, Украина

Изучено сорбционные свойства закарпатского клиноптилолита по отношению к ионам Sr(II) в динамических и статических условиях. В оптимальных условиях сорбции Sr(II) из слабощелочных растворов сорбционная емкость клиноптилолита равна 9,35 мг/г. Наилучшими десорбентами Sr(II) являются растворы 0,1 М Ba(NO₃)₂, 0,1 М NaNO₃ и 0,1 М KCl, которые обеспечивают 90–100 % извлечение Sr(II). Предложено метод концентрирования следовых количеств Sr(II) из водных растворов с последующим анализом концентрата с помощью атомно-эмиссионной пламенной спектрофотометрии.

Ключевые слова: сорбция, клиноптилолит, концентрирование, природные воды, технологические растворы, стронций (II).

Стаття надійшла до редколегії 21.10.2011

Прийнята до друку 21.12.2011