

Аналітична хімія

УДК 543.054 ≅66.081.312.+546.732

ЗАКАРПАТСЬКИЙ КЛИНОПТИЛОЛІТ ЯК СОРБЕНТ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ СЛІДОВИХ КІЛЬКОСТЕЙ КОБАЛЬТУ (II) МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗОВОЇ ЕКСТРАКЦІЇ

В. Василечко^{1,2}, Г. Гришук¹, Г. Рубай¹, Я. Каличак¹, Я. Ломницька¹

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

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

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей іонів Co^{2+} у динамічних умовах. Показано, що цей d-елемент найефективніше сорбується із нейтральних розчинів (рН 7,0). З метою забезпечення сталості рН та іонної сили розчинів запропоновано використання фосфатного буферного розчину з рН 7,0, хоча в його середовищі сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно іонів Co^{2+} зменшується у два рази. Встановлено, що закарпатський клиноптилоліт сорбує лише негідролізовані форми Co^{2+} переважно за іонообмінним механізмом. Відмінності в механізмах сорбції $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Ni}(\text{II})$ на закарпатському клиноптилоліті дають принципову можливість повного розділення слідових кількостей цих сусідніх по періодичній системі елементів з розчинів при рН 7 або рН 11. За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; рН 7,0; швидкість пропускання розчину солі $\text{Co}(\text{II})$ з концентрацією 0,25 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв) сорбційна ємність клиноптилоліту становить 2,24 мг/г. Досліджено вплив поширених у воді іонів на концентрування іонів Co^{2+} закарпатським клиноптилолітом. Показано, що сорбція слідових кількостей іонів Co^{2+} відбувається на тлі поширених компонентів вод. Найліпшими десорбентами $\text{Co}(\text{II})$ є розчини HNO_3 та її солей Рубідію і Цезію, за допомогою яких можна десорбувати >90 % Кобальту, що сконцентрований на клиноптилоліті. Запропоновано метод концентрування слідових кількостей іонів Co^{2+} у режимі твердофазової екстракції на стадії підготовки проб води до аналізу з подальшим визначенням цього d-елементу атомно-абсорбційним методом.

Ключові слова: сорбція, концентрування, Кобальт, твердофазова екстракція, клиноптилоліт.

До небезпечних забруднювачів об'єктів довкілля належать важкі метали, зокрема Кобальт. Надлишок цього перехідного металу в організмі людини може спричиняти кровотечу, порушення роботи щитовидної залози, підвищення кров'яного тиску, погіршення роботи серцевого м'яза і нервової системи, злякисні утворення. Водночас Кобальт є необхідним мікроелементом для життєвих процесів організму, оскільки бере участь у синтезі вітаміну B_{12} , білків та ферментативних реакціях, регулює обмін речовин, активує процес кровотворення. Отже, як недостача, так і надлишок цього мікроелемента є досить небезпечними для людини.

Згідно з директивою ЄС з якості питної води [1] і нових державних санітарних норм та правил [2] ГДК для Co знижено з 1,0 мг/л до $\leq 0,1$ мг/л. В об'єктах довкілля Co міститься також у мікрокількостях. Через невисоку селективність методики визначення слідових кількостей Co не завжди можуть бути використані в аналітичній практиці. Тому у багатьох випадках методи визначення Co потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, охоплює концентрування, розділення та його вилучення. Одним із шляхів розв'язання цих проблем є пошук ефективних селективних сорбентів Co. Серед поширених сорбентів, які використовують у методі твердофазової екстракції, є цеоліти.

Відомо [3, 4], що синтетичні цеоліти NaY та феррйрайт сорбують Co(II). Ефективними сорбентами Co(II) є також природні цеоліти – клиноптилоліт [5–15], гейландит [14], морденіт [7, 13] та шабазит [11]. Автори [10, 13] вивчили особливості сорбції Co(II) на Na-формі закарпатського клиноптилоліту. Проте дослідження сорбційних властивостей цеолітів стосовно слідових кількостей Co(II) з метою використання цих алюмосилікатів у методі твердофазової екстракції не проводили.

Метанашої роботи – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Co(II) у водних розчинах та дослідити можливість використання цього природного наноматеріалу у методі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу.

Клиноптилоліт з родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [16]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [17].

Використовували реактиви марок о.с.ч., х.ч. і ч.д.а. Розчини реагентів готували на двічі перегнаній воді. Стандартний розчин Co(II) з $T(\text{Co}^{2+}) = 1 \text{ мг/мл}$ готували розчиненням металічного Кобальту (чистота 99,9 %) в 5 мл 7 М HNO_3 і подальшим розведенням розчину бідистильованою водою у мірній колбі об'ємом 100 мл.

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

Дослідження сорбційних властивостей клиноптилоліту проводили у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Co(II) з концентрацією 0,25 мкг/мл пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Момент проскакування Co(II) визначали фотометричним методом за допомогою нітритно-R-солі [18, 19]. Серед інших фотометричних реагентів на Co ми вибрали нітритно-R-сіль з таких міркувань. Нітритно-R-сіль – це дивалентна сіль 1-нітритно-2-нафтол-3,6-дисульфокислоти, яка є похідною 1-нітритонафтолу-2. Завдяки присутності сульфогруп у молекулі нітритно-R-солі як сам реагент, так і його комплекс з Кобальтом розчиняються у воді. Визначенню Co(II) не заважають іони Ca^{2+} та Mg^{2+} , які вимиваються з клиноптилоліту. Комплекс Co(II), який утворюється під час реакції з нітритно-R-сіллю, є міцнішим, ніж з іншими металами (Cu, Ni, Fe, Mn та ін.) [19]. Пробу фотометрично перевіряли на вміст Кобальту супроти холостого розчину, що містив усі реагенти, крім Co(II). Методика фотометричного визначення Co(II) з нітритно-R-сіллю є високочутливою ($C_n = 0,025 \text{ мкг/мл}$), селективною, експресною та легкою у виконанні, оскільки не потребує екстракції комплексу.

Додатково момент проскакування Co(II) підтверджували високочутливою хемілюмінесцентною методикою на основі метилсульфату 9,10-диметилакридинію [20].

Під час десорбції Co через сорбційний патрон з сорбентом, який містив сорбовані йони Co(II) , пропускали 15 мл розчину десорбенту зі швидкістю 1 мл/хв, патрон промивали ~ 8 мл бідистильованої води. Одержаний елюат і промивну воду переносили в мірну колбу ($V = 25$ мл) і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки. Оскільки ефективними десорбентами важких металів з клиноптилоліту є розчини мінеральних кислот, то елюати, одержані під час десорбції Co(II) , містять значно більші концентрації металів, які входять до складу цеоліту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Co(II) на клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Co(II) з нітросо- R -сіллю виявилась недостатньою під час аналізу елюатів, отриманих під час десорбції Co(II) . З огляду на це вміст десорбованого Co(II) в розчині ми визначали атомно-абсорбційно: методом градуйованого графіка та методом добавок. Визначення Кобальту виконували у полумєновому варіанті (пропан–бутан–повітря) при $\lambda = 240,7$ нм на атомно-абсорбційному спектрофотометрі AAS-1N.

Методи дослідження процесів сорбції і десорбції за динамічних умов детально описано в [21].

З'ясовано, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Co(II) збільшується зі зменшенням розміру гранул цеоліту (табл. 1), тобто зі збільшенням питомої поверхні сорбенту, що сприяє ліпшій сорбції. Проте, як засвідчили наші попередні дослідження [22], використовувати гранули клиноптилоліту, діаметр яких $\epsilon < (0,200-0,315)$ мм, практично неможливо, оскільки порошкоподібний сорбент чинить опір потоку досліджуваного розчину. Тому як оптимальну ми вибрали фракцію клиноптилоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм.

Таблиця 1

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Co(II) від розміру його зерен ($C_{\text{Co(II)}} = 0,25$ мкг/мл; рН 7,0)

Діаметр зерен сорбенту, мм	Сорбційна ємність, мкг/г
0,200–0,315	2240
0,315–0,355	2010
0,355–0,500	1970
0,500–0,710	1315

Вивчено сорбцію кобальту (II) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення рН розчинів Co(II) створювали, додаючи розведені розчини HNO_3 або NaOH . Одержані результати засвідчують, що Co(II) найефективніше сорбується на закарпатському клиноптилоліті з нейтральних розчинів. На кривій залежності сорбційної ємності цеоліту від рН розчину Co(II) простежується чіткий максимум при рН 7,0. На нашу думку, такий характер процесу сорбції Co(II) клиноптилолітом зумовлений особливостями хімії поверхні цеоліту, а також формами знаходження Co(II) у водних розчинах. За низьких значень рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу, насамперед відповідальних за сорбцію важких металів з розчинів, практично повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності клиноптилоліту

стосовно іонів Co(II). У кислому середовищі також відбувається конкуруюча реакція іонного обміну на протони. З підвищенням рН розчину дисоціація поверхневих OH-груп зростає, одночасно збільшується сорбція Co(II). У слабкокислих та нейтральних розчинах слідових кількостей Co^{2+} немає гідролізованих форм цього катіона. В розчинах з $pH > 7,0$ поряд з Co^{2+} існують розчинні гідролізовані форми $CoOH^+$ та $Co(OH)_2$, а в розчинах з $pH 10$ негідролізованої форми Co^{2+} практично не залишається [23]. Тому з урахуванням одержаних результатів стосовно сорбції Co(II) з розчинів різної кислотності (рис. 1) можна стверджувати, що закарпатський клиноптилоліт сорбує лише негідролізовані форми Co^{2+} .

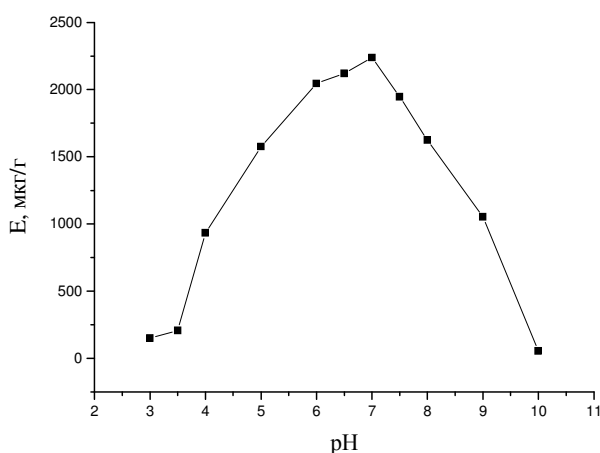


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчину ($V = 5$ мл/хв $C_{Co(II)} = 0,25$ мкг/мл)

Автори праці [10] на підставі визначеної теплоти іонного обміну Co^{2+} на Na-формі закарпатського клиноптилоліту також стверджують про сорбцію негідролізованої катіонної форми Co^{2+} , а саме його дигідрату $Co^{2+}(H_2O)_2$, оскільки його розміри входять у внутрішні канали клиноптилоліту. У структурі клиноптилоліту відбувається додаткова гідратація $Co^{2+}(H_2O)_2$ іонів аж до $[Co(H_2O)_{12}]^{2+}$. Під час сорбції Co(II) на клиноптилоліті із Західної Анталії [5] та клиноптилоліті від American Colloid Company [11] також переважає іонообмінний механізм.

Цікавим є те, що Ni, який є сусідом з Co з періодичної системи елементів, найефективніше сорбується з розчинів при рН 11, у яких переважають розчинні нейтральні аквагідроксокомплекси $[Ni(H_2O)_4(OH)_2]$ [22]. Слідові кількості Ni(II), супроти Co(II), адсорбуються на поверхні клиноптилоліту. З нейтральних розчинів Ni(II) практично не сорбується на цьому природному алюмосилікаті. Водночас Co(II) взагалі не сорбується на клиноптилоліті з розчинів при рН 11. Такі відмінності в механізмах сорбції Co(II) і Ni(II) на закарпатському клиноптилоліті дають принципову можливість повного розділення слідових кількостей цих сусідніх d-елементів з розчинів при рН 7 або рН 11.

Оскільки закарпатський клиноптилоліт ефективно сорбує Co(II) з нейтральних розчинів, то для забезпечення сталості рН та іонної сили, а отже, поліпшення метрологічних характеристик, доцільно використовувати буферний розчин. З огляду на це, досліджено можливість використання універсального та фосфатного буферних розчинів з рН 7,0 під час концентрування слідових кількостей Co(II) . Встановлено, що в середовищі універсального буферного розчину сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Co(II) зменшується у три рази, а в середовищі фосфатного буферного розчину – у два. Отже, під час концентрування Co(II) ефективнішим є використання фосфатного буферного розчину. Зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту в середовищі буферних розчинів ймовірно пов'язане зі збільшенням значення іонної сили розчинів. Зазвичай, значне підвищення іонної сили розчинів призводить до зменшення сорбційної ємності цеолітів.

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту суттєво залежать від його попереднього термічного оброблення [16, 22, 24–27]. Тому промиті дистильованою водою зразки природного клиноптилоліту нагрівали за різних температур (2,5 год) і після охолодження в ексікаторі визначали їхню сорбційну ємність стосовно Co(II) . Як бачимо з рис. 2, максимальну сорбційну ємність має непрожарений клиноптилоліт (2,24 мг/г), а підвищення температури попереднього нагрівання природної форми цеоліту до 50°C призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Co(II) .

Цікавим є те, що аналогічна залежність простежується під час сорбції слідових кількостей Ni(II) [22] та Pb(II) [23] закарпатським клиноптилолітом. На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Co(II) від температури попереднього термічного оброблення простежуємо максимуми за температур 200 і 400°C , а також незначне підвищення сорбційної ємності при 600°C (див. рис. 2). Характер такої залежності певною мірою зумовлюють процеси термодесорбції цеолітної води, які відбуваються стадійно [28], а також часткові структурні зміни клиноптилоліту, які відбуваються під час його прожарювання [29, 30].

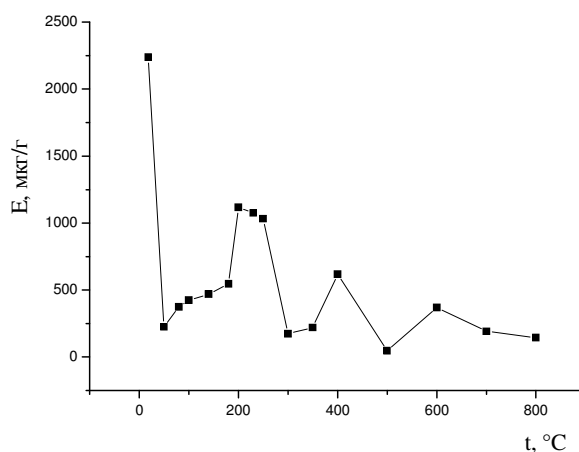


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від температури попереднього оброблення ($\text{pH} = 7,0$; $V = 5 \text{ мл/хв}$; $C_{\text{Co(II)}} = 0,25 \text{ мкг/мл}$)

У закарпатському клиноптилоліті за температури ≤ 100 °С відбувається видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води [28]. У цій зовнішньодифузійній області процесу термодесорбції видаляється лише 1–2 % цеолітної води. Імовірно, що саме випаровування поверхневої плівки рідкої води призводить до зменшення сорбційної ефективності попередньо прогрітих до 50 °С зразків клиноптилоліту стосовно Со(II). Також відомо [31], що під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів і, відповідно, може позначатись на сорбційних процесах.

За температур понад 100 °С з цеолітів починає видалятися фізично адсорбована вода [28]. У процесі дегідратації сильно поляризовані катіони поляризують частину молекул води, виникає гідроксидний зв'язок з катіонами, один протон утворює гідроксид (ОН) з одним із атомів Оксигену цеолітного каркаса, тому збільшення ОН-груп приводить до підвищення сорбційної ємності. Також відомо [32], що в гідратованому цеоліті молекули води за допомогою водневих зв'язків утворюють циклічні гексамери, які стабілізовані водневими зв'язками до атомів Оксигену цеолітного каркаса. Тому в такому стані молекули води не містять вільних ОН-груп. Такі циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих катіонних аквакомплексів металів. За температури ~ 200 °С під час початку десорбції лігандної води відбувається часткове руйнування водневих зв'язків, а отже, руйнування циклічного гексамеру, і тому з'являються вільні ОН-групи тієї частини молекул води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з цеолітним каркасом [32]. Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, то, очевидно, різке збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клиноптилоліту, прожарених за температури 200 °С, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул води.

Збільшення сорбційної ємності зразків клиноптилоліту, прожарених у температурному інтервалі 300–400 °С, ми пов'язуємо зі збільшенням поверхневих силанольних груп (Si–ОН), утворення яких в структурі клиноптилоліту простежується саме за таких температур [29]. За температур ≥ 400 °С відбуваються процеси часткової аморфізації та деалюмініювання клиноптилоліту [29], що призводить до зменшення сорбційної ємності цеоліту. Незначне підвищення сорбційної ємності клиноптилоліту за температури 600 °С спричинене частковим утворенням силоксанових зв'язків у структурі цеоліту за цієї температури [30]. Група Si–O–Si є однією з функціональних груп клиноптилоліту, з якими взаємодіють важкі метали [33].

Для пошуку ефективних десорбентів Со(II) апробовано розчини мінеральних кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄), а також розчини солей Барію та лужних металів. Результати десорбції (табл. 2) свідчать про те, що найліпшими десорбентами є розчини HNO₃ та її солей Рубідію і Цезію, за допомогою яких можна десорбувати > 90 % Кобальту, що сконцентрований на клиноптилоліті. Той факт, що нейтральний 0,5 М розчин CsNO₃ десорбує 92 % Кобальту, додатково засвідчує про іонообмінний механізм сорбції негідролізованих форм Со(II) на закарпатському клиноптилоліті.

Таблиця 2

Ефективність десорбції Co(II) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
0,5 М RbNO ₃ , підкислений розчином HNO ₃ до pH 4,0	96
7,0 М HNO ₃	92
4,5 М HNO ₃	88–92
0,5 М CsNO ₃	92
4,5 М HCl	88
7,0 М HCl	63
4,5 М H ₂ SO ₄	60
0,5 М NaCl, підкислений розчином HCl до pH 4,0	40
0,5 М Ba(NO ₃) ₂	39
0,5 М KCl, підкислений розчином HCl до pH 4,0	5

Досліджено вплив поширених іонів вод на концентрування кобальту (II) клиноптилолітом з розчинів при pH 7,0. Під час цих досліджень використовували розчини також солей: NaNO₃, MgSO₄, KNO₃, NH₄Cl, ZnSO₄, Ca(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂. Допустимою концентрацією стороннього іона в розчині вважали ту, за якої ще не простежували зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Co(II). Як бачимо з табл. 3, сорбція слідових кількостей Co(II) на клиноптилоліті відбувається на тлі поширених компонентів вод.

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність
клиноптилоліту стосовно Co(II) ($C_{Co(II)} = 0,25$ мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{Co(II)}$
Na ⁺	10
K ⁺	10
NH ₄ ⁺	10
Zn ²⁺	10
Ca ²⁺	5
Mg ²⁺	5
Ni ²⁺	3

На підставі узагальнення результатів досліджень бачимо, що максимальне значення сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту стосовно Co(II) становить 2,24 мг/г (див. рис. 1, 2), що перевищує значення сорбційної ємності клиноптилоліту із Західної Анталії [5] та клиноптилоліту від American Colloid Company [11] в 75 та 1,5 рази, відповідно. Оптимальні умови сорбції Co(II) на закарпатському клиноптилоліті такі: рН – 7,0, діаметр зерен цеоліту – 0,200–0,315 мм; швидкість пропускання розчину Co(II) з концентрацією 0,25 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв.

Висока сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту, здатність сорбувати як низькі, так і високі концентрації Co(II) , наявність ефективних десорбентів, можливість сорбції Co(II) на тлі поширених компонентів вод дають підставу пропонувати цей природний сорбент для очищення вод від іонів Co(II) , у тім числі і радіоактивного ізотопу ^{60}Co , вилучення цих іонів з технологічних розчинів, розділення слідових кількостей Co(II) та Ni(II) , а також для концентрування іонів Co(II) на стадії підготовки проб води до аналізу. Зазначимо, що серед поширених сорбентів Co(II) природний клиноптилоліт є дешевшим у ~2000 разів, ніж активоване вугілля, і в ~5500 разів, ніж іонообмінні смоли [33].

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

Методика визначення. Підготовку сорбенту виконують 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. До 0,5–2,0 л досліджуваної води, у якій концентрація Co(II) не повинна перевищувати 0,7 мкг/мл, додають розчин HNO_3 до рН ~ 1,0 і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують через паперовий фільтр “синя стрічка”. До відфільтрованої води додають розчин NaOH до рН 7,0. 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 такою ж швидкістю. Десорбцію Co(II) проводять так: 15 мл розчину 4,5 М HNO_3 пропускали 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 Co(II) в розчині визначають атомно-абсорбційним методом.

Запропоновану методику концентрування Co(II) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Результати аналізу водопровідної води, а також води з додатковим введенням іонів Co^{2+} наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Результати визначення Кобальту у водопровідній воді
(вул. Кирила і Мефодія, м. Львів), відібраної 14 травня 2014 р., а також у воді
з додатковим уведенням іонів Co(II) ($n = 3$; $P = 0,95$)

Уведено Co(II), мкг/мл	Знайдено Co(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				
0	0	0	0				
0,25	0,21	0,22	0,22	0,22	0,0071	0,02	0,22±0,02
0,1	0,091	0,090	0,092	0,091	0,001	0,002	0,091±0,002

Результати аналізу засвідчують, що водопровідна вода з вул. Кирила і Мефодія не містить Co(II). Водночас дані табл. 4 підтверджують ефективність запропонованої методики концентрування Co(II) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води.

1. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal of the European Communities. 1998. N L 330/32, EN. P. 1–23.
2. Державні санітарні норми та правила “Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною / МОЗ України. Наказ від 12.05.2010 р. № 400.
3. *Dalconi M. C., Alberti A., Cruciani G. et al.* Siting and coordination of cobalt in ferrierite: XRD and EXAFS studies at different Co loadings // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003. Vol. 62. P. 192–200.
4. *Кустов А. Л., Московская И. Ф., Романовский Б. В.* О связи кислотно-основной и окислительно-восстановительной функций цеолитных катализаторов // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 4. С. 263–265.
5. *Erdem E., Karapinar N., Donat R.* The removal of heavy metal cations by natural zeolites // *J. Colloid interface Sci.* 2004. Vol. 280. P. 309–314.
6. *Godelitsas A., Armbruster T.* HEU-type zeolites modified by transition elements and lead // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2003. Vol. 61. P. 3–24.
7. *Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R., Perry R.* Natural Zeolite Utilisation in Pollution Control: A Review of Applications to Metals’ Effluents // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1994. Vol. 59. N 2. P. 121–126.
8. *Blanchard G., Maunaye M., Martin G.* Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites // *Water Res.* 1984. Vol. 18. N 12. P. 1501–1507.
9. *Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R., Shanks D. E.* Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites // *Sep. Sci. Technol.* 1990. Vol. 25 (13–15). P. 1555–1569.
10. *Тарасевич Ю. И., Крысенко Д. А., Поляков В. Е., Аксененко Е. В.* Теплоты ионного обмена переходных металлов на Na-форме клиноптилолита // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 9. С. 1692–1699.
11. *Ouki S. K., Kavannagh M.* Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites // *Wat. Sci. Tech.* 1999. Vol. 39. N 10–11. P. 115–122.

12. *Foldesova M., Hudes P., Dillinger P.* Chemically modified zeolites: surfaces and interaction with Cs and Co // *Petroleum and Coal*. 2007. Vol. 49. Issue 2. P. 60–63.
13. *Староста В. И., Бобонич Ф. М., Балог И. С.* Эффект изменения знака избирательности при ионообменной сорбции кобальта морденитом и клиноптилолитом // *Теорет. и эксперим. химия*. 2001. Т. 37. № 5. С. 319–323.
14. *Garcia-Sosa I., Solache-Rios M., Olguin M. T., Jimenez-Becerril J.* Preparation and characterization of a Mexican organo clinoptilolite-heulandite mineral and its evaluation for the sorption of cadmium and cobalt // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. Vol. 256. N 2. P. 273–277.
15. *Davila-Rangel J. I., Solache-Rios M.* Sorption of cobalt by turo Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. Vol. 270. N 2. P. 465–471.
16. *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.
17. *Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Пенцов В. Ж.* и др. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технология воды*. 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
18. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
19. *Упор Э., Мохан М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М.: Мир, 1985.
20. *Василечко В. О., Гута О. М., Мідяний С. В., Пилипчук О. А.* Хемілюмінесцентне визначення кобальту за допомогою метилсульфату 9,10-диметилакридинію // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 1994. Вип. 33. С. 63–68.
21. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpatian Mordenite // *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996. Vol. 14. N 5. P. 267–277.
22. *Василечко В., Гришук Г., Кедрук Т., Каличак Я.* Концентрування Нікелю з використанням закарпатського клиноптилоліту // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* 2013. Вип. 54. Ч. 1. С. 147–161.
23. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.
24. *Василечко В., Гришук Г., Нерода І.* Адсорбція Рb(II) на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2009. Вип. 50. С. 177–187.
25. *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.
26. *Василечко В., Гришук Г., Дерев'яно М.* та ін. Адсорбція Європію на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. № 49. Ч. 1. С. 170–179.
27. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples / // *Chemistry Central Journal*. 2015. Vol. 9. Is. 1:45 (7 p.). DOI 0.1186/s113065-015-0118-z.
28. *Закордонський В., Василечко В., Стацук П., Гришук Г.* Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2004. Вип. 44. С. 247–256.

29. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 301–308.
30. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 2 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 309–312.
31. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Киров Г. И., Филизова Л. Д. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985.
32. Hunger J., Beta I. A., Böhlig H. et al. Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 342–353.
33. Argun M. E. Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 150. P. 587–595.

TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE AS A SORBENT FOR THE REMOVAL OF TRACE AMOUNTS OF COBALT (II) BY SOLID PHASE EXTRACTION METHOD

V. Vasylechko^{1,2}, G. Gryshchouk¹, G. Rubay¹, Ya. Kalychak¹, Ya Lomnytska¹

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

²Lviv University of Trade and Economics,
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine
email: vasylechko@ukr.net

The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Co²⁺ ions under dynamic conditions have been studied. It was shown that the d-element is most effectively adsorbed from neutral solutions (pH 7.0). To ensure the sustainability of pH value as well as ionic strength of solutions the using of phosphate buffer with pH 7.0 has been proposed, although in this medium the sorption capacity of clinoptilolite towards Co²⁺ ions is reduced in 2 times. It was established that the Transcarpathian clinoptilolite absorbs only unhydrolyzed Co²⁺ forms mainly due to ion-exchange mechanism. Differences in the sorption mechanisms of Co (II) and Ni (II) on the Transcarpathian clinoptilolite to give the fundamental possibility of a complete separation of trace amounts of these neighbors in the periodic system elements from solutions at the pH 7 or at the pH 11. The sorption capacity of clinoptilolite under optimal conditions (diameter of sorbent grains d= 0,200–0,300 mm; pH 7; a flow rate of Co (II) solution with a concentration of 0.25 mg/ml throughout sorbent – 5 mL·min⁻¹) is 2,24 mg/g. The effect of most common waters ions on concentration of Co²⁺ ions on Transcarpathian clinoptilolite has been investigated. It was shown that the sorption of trace amounts of Co²⁺ ions is occurred on a background of common waters components. The best desorbent of Co(II) are solutions of HNO₃ as well as rubidium and cesium nitrates. This desorbent removes more than 90 % of cobalt, which are separated on clinoptilolite. Method for the concentration of trace amounts of Co²⁺ in solid phase extraction mod at the stage of water samples preparation for analysis with the following atomic absorption determination of this d-element has been suggested.

Key words: sorption, concentration, Cobalt, solid phase extraction, clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2016
Прийнята до друку 04.01.2017