

УДК 543.544.6.422.546.659

КОНЦЕНТРУВАННЯ Gd(III) НА ЗАКАРПАТСЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ

О. Сташків^{1*}, В. Василечко^{1,2}, І. Пацай¹, Г. Гришук¹

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: olgastashkiv@ukr.net;

²Львівський торговельно-економічний університет,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Gd(III) у динамічних умовах. Показано, що цей лантаноїд найефективніше сорбується зі слабколужних розчинів (рН 9,5). З метою забезпечення сталості рН та іонної сили розчинів запропоновано використання боратного буферного розчину з рН 9,5, хоча в його середовищі значення максимальної буферної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 65 % від сорбційної ємності, яку досягають з розчину Gd(III) з рН 9,5, створеного за допомогою NaOH. Проведений розрахунок розподілу різних форм Gd(III) у водних розчинах за різної загальної концентрації лантаноїду в діапазоні рН від 5 до 10. Визначено, що сорбція Gd(III) на клиноптилоліті відбувається переважно шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду Gd на поверхні алюмосилікату. За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; рН 9,5; температура попереднього прожарювання клиноптилоліту – 250 °С; швидкість пропускання розчину солі Gd(III) з концентрацією 0,5 мг/мл через сорбент – 5 мл/хв) ємність клиноптилоліту становить 6,5 мг/г. Відмінності в механізмі й оптимальних умовах сорбції Gd(III) та Nd(III), Tb(III), Eu(III) дають можливість розділяти Gd(III) від цих РЗЕ. Досліджено вплив поширених у воді іонів на концентрування Gd(III) клиноптилолітом. Показано, що сорбція слідових кількостей Gd(III) відбувається на тлі поширених компонентів вод. Найліпшим десорбентом Gd(III) є 1 М розчин KCl, підкислений до рН 2,6, який забезпечує повне вилучення Gd(III). Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Гадолінію з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього лантаноїду спектрофотометричним методом з використанням арсеназо III.

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

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.196>

Гадоліній – один з найпоширеніших елементів ітрієвої підгрупи лантаноїдів. Цей РЗЕ використовують в електроніці, медицині, лазерних системах, атомній енергетиці. Гадоліній є компонентом сплавів, з яких виготовляють носії інформації, акумулятори водню та магніти. Гадоліній як мікроелемент виявлено в окремих винах. Вміст Gd та інших РЗЕ у винах, освітлених з допомогою бентонітів, пропонують використовувати як “відбитки пальців” під час встановлення автентичності угорських вин [1].

Під час аналізу різноманітних об'єктів на вміст Gd часто виникає потреба попереднього концентрування, розділення і/або відділення цього лантанюїду. Існує також проблема вилучення Gd із технологічних розчинів. Одним із шляхів розв'язання цих аналітичних та технологічних проблем є пошук та дослідження ефективних селективних сорбентів цього РЗЕ. Останніми роками в аналітичній хімії лантанюїдів щораз більше застосовують сорбенти [2–14].

Серед поширених сорбентів, які використовують у методі твердофазової екстракції, є цеоліти. Сорбційні властивості цеолітів у водних розчинах Gd(III) є малодослідженими. Відомі праці [15–17], у яких вивчали композиції Gd(III) – синтетичний цеоліт. Сорбцію Gd(III) проводили з його хлоридних або нітратних розчинів. З метою концентрування слідових кількостей Gd(III) синтетичні цеоліти не використовують. Зазвичай синтетичні цеоліти, які містять Gd, досліджують на предмет люмінесцентних властивостей. Сорбційні властивості природних цеолітів стосовно Gd(III) не вивчали.

Мета нашої праці – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей гадолінію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього сорбенту в методі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу.

Клиноптилоліт з родовища с. Сокириця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [18]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий склад: SiO_2 – 67,29; TiO_2 – 0,26; Al_2O_3 – 12,32; 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 [19].

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М розчині $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, усі інші розчини реагентів – на бідистиляті. Стандартний розчин солі Gd(III) з $C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \text{ мг/мл}$ готували розчиненням наважки металевого гадолінію (чистота 99,9 %) в HNO_3 (1:1). Робочі розчини Gd(III) готували розведенням стандартного.

Умови сорбції клиноптилоліту стосовно Gd(III) вивчали динамічним методом у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин Gd(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон, наповнений сорбентом. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження у динамічних умовах детально описано в [20]. Момент проскакування гадолінію(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу гадолінію(III) з сульфарсазеном. Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого до оранжевого, починаючи з концентрації гадолінію(III) 100 нг/мл. Це дало змогу визначити момент проскакування Gd(III) візуально і/або за допомогою спектрофотометра DR/4000V (НАСН) при 540 нм.

Десорбцію сконцентрованого на клиноптилоліті Гадолінію проводили пропусканням 15 мл розчину десорбенту через концентрувальний патрон зі швидкістю 0,5 мл/хв. Елюат збирали в мірну колбу ємністю 25 мл. Оскільки ефективними десорбентами Gd(III) з клиноптилоліту є підкислені розчини солей лужних металів, то розчини, одержані під час десорбції Gd(III), містять більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Gd(III) на клиноптилоліті. Саме тому селективність спектрофотометричного визначення Gd(III) з сульфарсазеном виявилась недостатньою під час аналізу фільтратів, отриманих унаслідок десорбції Gd. Тому для визначення вмісту десорбованого Gd(III) у розчині використовували спектрофотометричну методику на основі арсеназо III, яка хоча і поступається за чутливістю,

проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. З метою усунення заважаючого впливу іонів металів, які вимиваються з цеоліту десорбентом, у систему додатково вводять аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти. Оптичну густину розчинів вимірювали при 670 нм на спектрофотометрі DR/4000 V (НАСН).

Процеси сорбції та десорбції Gd(III) вивчали за кімнатної температури.

Визначено, що сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту стосовно Gd(III) суттєво залежить від рН розчину солі гадолінію і від температури прожарювання цього цеоліту (рис. 1). Оскільки клиноптилоліт найефективніше сорбує Gd(III) зі слабколужних розчинів (рН 9,5), то для забезпечення сталості рН, а отже, і поліпшення метрологічних характеристик концентрування під час підготовки досліджуваних розчинів до аналізу доцільно використовувати не розчин луку, а буферний розчин. З цією метою досліджено можливість використання аміачного та боратного буферного розчинів під час концентрування слідових кількостей Gd(III). З'ясовано, що із середовища аміачного буферного розчину клиноптилоліт узагалі не сорбує Gd(III). Водночас на фоні боратного буферного розчину Gd(III) ефективно сорбується на цеоліті. Вважаємо, що відсутність сорбції Gd(III) на клиноптилоліті в середовищі аміачного буферного розчину обумовлена тим, що катіони NH_4^+ , які є в буферному розчині, ефективно сорбуються на цьому цеоліті й унеможливають сорбцію слідових кількостей Gd(III). Ми визначили, що якщо до попередньо нейтралізованого розчину Gd(III) до рН ~ 7 додати боратний буферний розчин з рН 9,5, то в середовищі $4 \cdot 10^{-4}$ М цього буферного розчину значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 65 % від сорбційної ємності, яку досягають з розчину Gd(III) з рН 9,5, яке створювали за допомогою розчину NaOH. Крім того, використання буферного розчину забезпечує сталу іонну силу розчину, що, своєю чергою, мінімізує вплив різноманітних домішок на процес концентрування Gd(III).

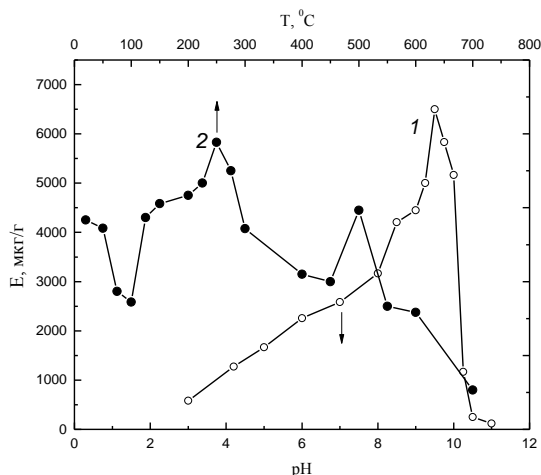


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) від рН розчину (1) і температури попередньої обробки сорбенту (2) (рН 9,5; $4 \cdot 10^{-4}$ М боратний буферний розчин). У всіх випадках концентрація розчину Gd(III) становила 1 мкг/мл

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite towards Gd(III) on pH value of the aqueous solution (1) and thermal treatment (2) (pH 9,5; concentration of Gd(III) is $1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $4 \cdot 10^{-4}$ M borate buffer solution)

На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчину Gd(III) простежується чіткий максимум при 9,5 (рис. 1). Такий характер процесу сорбції Gd(III) клиноптилолітом зумовлений особливостями хімії поверхні цеоліту, а також формами знаходження Gd(III) у розчинах. Відомо [6, 18, 21–23], що сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів важких металів є переважно поверхневі ОН-групи. Зазвичай, важкі метали ефективніше сорбуються цеолітом зі слабколужних розчинів, коли відбувається дисоціація гідроксильних груп з відщепленням H^+ на поверхні зерен мінералу. Також зі зміною рН змінюється форма існування Gd(III) у розчині. Сьогодні гідроліз Gd(III) є маловивченим. Ми провели розрахунок розподілу різних форм Gd(III) у водних розчинах за різної загальної концентрації лантанію (від $7 \cdot 10^{-6}$ до 0,01 М) в діапазоні рН від 5 до 10. Система рівнянь, що описує рівноваги гідролізу Gd(III), така

$$K_{11} = \frac{[GdOH^{2+}][H^+]}{[Gd^{3+}]}; \quad (1)$$

$$K_{12} = \frac{[Gd(OH)_2^+][H^+]^2}{[Gd^{3+}]}; \quad (2)$$

$$K_{22} = \frac{[Gd_2(OH)_2^{4+}][H^+]^2}{[Gd^{3+}]^2}; \quad (3)$$

$$C_M = [Gd^{3+}] + [GdOH^{2+}] + [Gd(OH)_2^+] + 2[Gd_2(OH)_2^{4+}] + [Gd(OH)_3]; \quad (4)$$

$$K_S \geq [Gd^{3+}][OH^-]^3. \quad (5)$$

У четвертому рівнянні (матеріальний баланс за Gd) фігурує нейтральна гідроксоформа $[Gd(OH)_3]$. Ймовірно, за незначної загальної концентрації Gd утворення цієї форми не приводитиме до появи твердої фази гідроксиду, і вона перебуватиме у розчиненому стані.

Оскільки наперед не відомо, чи утворюватиметься $Gd(OH)_3$ (чи виконується умова за K_S), то розв'язок системи рівнянь відбувається в два етапи. Припустимо, що умова утворення $Gd(OH)_3$ не виконується, тобто стан рівноваги розраховували так, що $[Gd(OH)_3] = 0$. На цьому етапі для кожного значення рН знаходили рівноважні концентрації форм: Gd^{3+} , $GdOH^{2+}$, $Gd(OH)_2^+$ та $Gd_2(OH)_2^{4+}$. Далі для кожного значення рН перевіряли умову утворення нейтрального гідроксиду ($[Gd^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \geq K_S$). Якщо умова справджувалась, то проводили розв'язок системи за усіма чотирма рівняннями і знаходили, крім зазначених форм, ще рівноважну концентрацію $Gd(OH)_3$. В умовах наших досліджень концентрація сторонніх електролітів не перевищувала 0,01 моль/л, тому для розрахунків ми скористались усередненими значеннями констант, знайдених за низької іонної сили розчину ($\mu < 0,01$) [24–29]. Графіки розподілу різних форм Gd(III) за різних концентрацій цього лантанію наведено на рис. 2–5.

Проведені розрахунки засвідчують, що при рН < 5 практично весь метал перебуває у формі Gd^{3+} , а при рН > 10 – кількісно переходить у $Gd(OH)_3$. За низької загальної концентрації металу (рис. 2) практично не утворюється форма $Gd_2(OH)_2^{4+}$ (максимальна частка не перевищує 0,045 %), починаючи з рН 8,30, утворюється нейтральний гідроксид, а частки форм Gd^{3+} та $GdOH^{2+}$ стрімко зменшуються зі зростанням рН. Максимальну частку форми $GdOH^{2+}$ (5,92 %) досягають при рН 8,2, а форми $Gd(OH)_2^+$ (57,0 %) – при рН 8,3, що відповідає рівноважним концентраціям цих форм $4,1 \cdot 10^{-7}$ та $4,0 \cdot 10^{-6}$ М, відповідно.

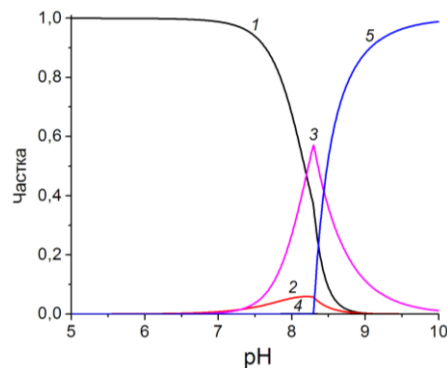


Рис. 2. Розподіл форм при $C_M = 7 \cdot 10^{-6}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Fig. 2. Dependence of the Gd(III) species fraction on pH, concentration of Gd(III) is $7 \cdot 10^{-6}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

За вищої загальної концентрації Гадолінію ($1 \cdot 10^{-4}$ M) гідроксид починає утворюватися за нижчого pH ($\geq 7,8$) (рис. 3). За такого pH досягаємо максимальних значень часток форм $GdOH^{2+}$ (4,07 %) і $Gd(OH)_2^+$ (12,6 %) та їхніх рівноважних концентрацій – $4,07 \cdot 10^{-6}$ та $1,26 \cdot 10^{-5}$ M, відповідно. Водночас, вміст форми $Gd_2(OH)_2^{4+}$ дещо зростає (0,33 %, $3,3 \cdot 10^{-7}$ M).

Така ж тенденція зберігається за подальшого зростання загальної концентрації металу до 10^{-3} M (рис. 4). Гідроксид починає утворюватися при pH 7,45, отже, зменшуються максимальні частки форм $GdOH^{2+}$ (2,1 %) та $Gd(OH)_2^+$ (2,8 %), хоча їхні рівноважні концентрації зростають ($2,1 \cdot 10^{-5}$ та $2,8 \cdot 10^{-5}$ M, відповідно). Вміст форми $Gd_2(OH)_2^{4+}$ зростає до 0,85 % ($8,5 \cdot 10^{-6}$ M).

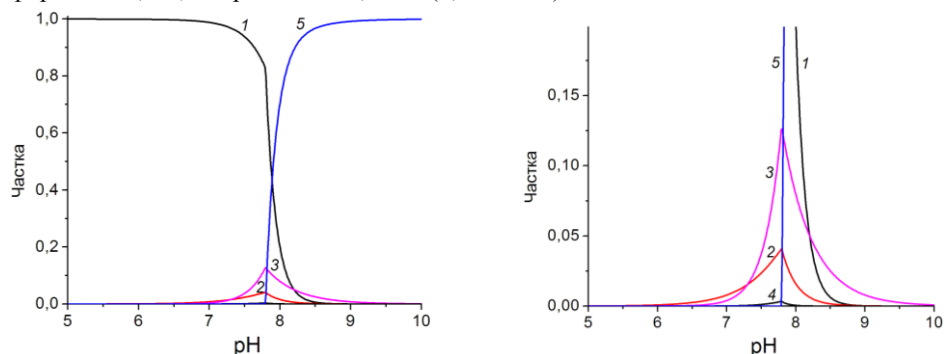


Рис. 3. Розподіл форм при $C_M = 1 \cdot 10^{-4}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Fig. 3. Dependence of the Gd(III) species fraction on pH, concentration of Gd(III) is $1 \cdot 10^{-4}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Така ж тенденція зберігається за подальшого зростання загальної концентрації Гадолінію до 10^{-2} M (рис. 5). Гідроксид починає утворюватися при pH 7,11, отже, зменшується максимальна частка форм $GdOH^{2+}$ (0,96 %) та $Gd(OH)_2^+$ (0,62 %), хоча їхні рівноважні концентрації зростають до $9,6 \cdot 10^{-5}$ та $6,2 \cdot 10^{-5}$ M, відповідно. Цікаво те, що далі зростає частка форми $Gd_2(OH)_2^{4+}$, – за такої загальної концентрації металу (10^{-2} M) вона перевищує частку $GdOH^{2+}$ і становить 1,86 % ($1,86 \cdot 10^{-4}$ M).

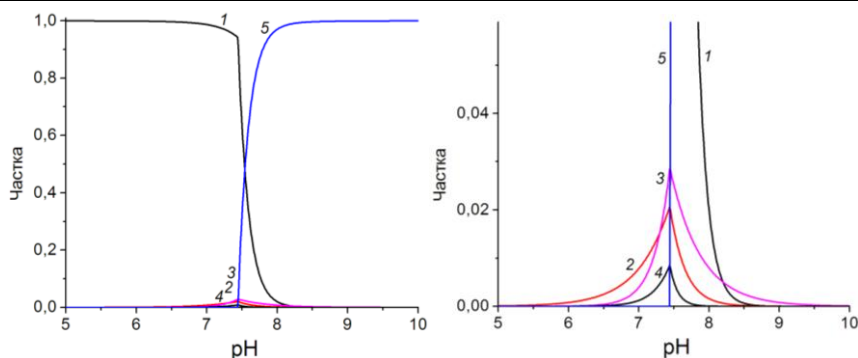


Рис. 4. Розподіл форм при $C_M = 1 \cdot 10^{-3}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Fig. 4. Dependence of the Gd(III) species fraction on pH, concentration of Gd(III) is $1 \cdot 10^{-3}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

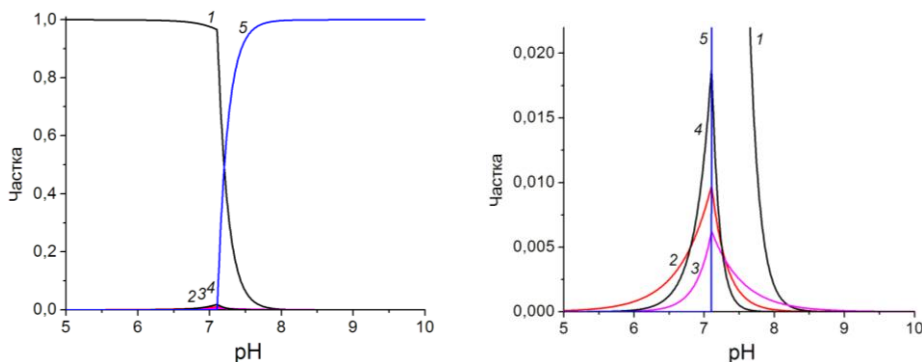


Рис. 5. Розподіл форм при $C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Fig. 5. Dependence of the Gd(III) species fraction on pH, concentration of Gd(III) is $1 \cdot 10^{-2}$ M: 1 – Gd^{3+} ; 2 – $GdOH^{2+}$; 3 – $Gd(OH)_2^+$; 4 – $Gd_2(OH)_2^{4+}$; 5 – $Gd(OH)_3$

Якщо виконується умова утворення нейтрального гідроксиду $Gd(OH)_3$, то подальше зростання загальної концентрації металу не впливає на рівноважні концентрації заряджених форм ($GdOH^{2+}$, $Gd(OH)_2^+$ та $Gd_2(OH)_2^{4+}$), максимальне значення сумарної концентрації яких залежить від pH розчину. Чим вищим є pH, тим меншою є сумарна концентрація цих форм (рис. 6).

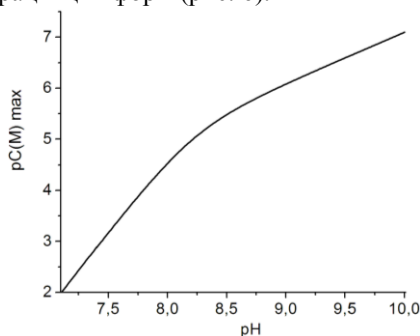


Рис. 6. Залежність сумарної концентрації заряджених форм Gd(III) від pH
Fig. 6. Dependence of the total concentration of charged forms of Gd(III) on pH

Узагальнюючи одержані результати стосовно утворення та розподілу форм Gd(III), можна зробити такі висновки:

- чим більшою є загальна концентрація металу, тим за нижчого рН починає утворюватися гідроксид Gd(OH)₃;
- криві розподілу заряджених гідроксоформ (GdOH²⁺ та Gd(OH)₂⁺) від рН мають гострий максимум при рН, що відповідає початку утворення нейтрального гідроксиду Gd(OH)₃. Як тільки починає утворюватись гідроксид, частки цих форм різко знижуються;
- частка форми Gd₂(OH)₂⁴⁺ загалом менша порівняно з іншими (GdOH²⁺ та Gd(OH)₂⁺) і може перевищувати їх лише за високої загальної концентрації металу.

Як уже зазначалося, найвище значення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) досягається в слабколужних розчинах з рН 9,5 (рис. 1). За низької загальної концентрації Gd(III), яка є сумірною з концентрацією його в розчинах, у яких досліджували сорбційні властивості цеоліту, у розчині з рН 9,5 Gd(III) є переважно у формі Gd(OH)₃ (~ 95 %) і частково у формі Gd(OH)₂⁺ (~ 5 %) (рис. 2). Отже, сорбція Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті відбувається, головню, шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду Gd(III) на поверхні алюмосилікату. На користь такого твердження свідчить подібність характеру зміни залежності сорбційної ємності зразків клиноптилоліту та утворення форми Gd(OH)₃ від кислотності розчину в діапазоні рН 8–9,5 (див. рис. 1 і 2). У більш лужних розчинах імовірно переважають аніонні комплекси, які, як відомо, практично не сорбуються на цеолітах.

Визначено, що сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту понижується за підвищення концентрації Gd(III) в розчині (табл. 1). Уважаємо, що різна сорбційна здатність цеоліту стосовно низьких і високих концентрацій Gd(III) пов'язана з різною можливістю утворювати гідроксокомплекси за низьких і високих концентрацій. Чим більшою є загальна концентрація металу, тим за нижчого рН розпочинається утворення гідроксиду Gd(OH)₃, який найефективніше сорбується клиноптилолітом. Зокрема, в 7·10⁻⁶ М розчині Gd(III) нейтральний гідроксид починає утворюватись при рН 8,3, а за збільшення загальної концентрації Gd(III) до 10⁻⁴ М гідроксид Gd(OH)₃ утворюється вже при рН 7,8 (див. рис. 2, 3). Очевидно, що оптимальне значення рН 10⁻⁴ М розчину Gd(III) для ефективно сорбції клиноптилолітом цього лантаноїду буде меншим ~ на 0,5 від значення рН, за якого найкраще сорбується Gd(III) із 7·10⁻⁶ М його розчину. Отримані експериментальні дані підтверджують таку тенденцію. Зокрема, за зниження рН розчину з концентрацією 10 мкг/мл Gd(III) (6,4·10⁻⁵ М) від 9,5 до 9,0 сорбційна ємність клиноптилоліту зростає вдвічі (табл. 1).

Відомо [30], що інший поширений лантаноїд – Nd(III) – сорбується на закарпатському клиноптилоліті за іонообмінним механізмом з нейтральних розчинів. Відмінності в механізмі сорбції Gd(III) та Nd(III) дають можливість розділяти ці РЗЕ з розчинів при рН 9,5. У цих оптимальних умовах клиноптилоліт максимально сорбує Gd(III) та практично не сорбує Nd(III).

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту залежать від його попередньої термічної обробки [6, 18, 21–23]. На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) від температури попередньої термічної обробки зразків цеоліту простежується два максимуми за температури 250 °С та 500 °С, відповідно.

Підвищення температури попереднього нагрівання природної форми цеоліту до 100 °С призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Gd(III) (рис. 1). У закарпатському клиноптилоліті за температури ≤ 100 °С відбувається видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води [31]. У цій зовнішньодифузійній області процесу термодесорбції видаляється лише 1–2 % цеолітної води. Ймовірно, що саме випаровування поверхневої плівки рідкої води призводить до зменшення сорбційної ефективності попередньо прогрітих до 100 °С зразків клиноптилоліту стосовно Gd(OH)₃.

Таблиця 1

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від концентрації розчину Gd(III) ($4 \cdot 10^{-4}$ М боратний буферний розчин, клиноптилоліт попередньо прожарений при 250 °С)

Table 1

Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite on concentration of Gd(III) ($4 \cdot 10^{-4}$ M borate buffer solution, clinoptilolite previously calcined at 250 °C)

Концентрація розчину Gd(III), мкг/мл (pH)	Сорбційна ємність, мкг/г
0,5 (9,5)	6 500
1,0 (9,5)	5 800
5,0 (9,5)	5 000
10,0 (9,5)	2 500
10,0 (9,0)	5 000

Відомо [32], що в гідратованому цеоліті молекули води за допомогою водневих зв'язків можуть утворювати циклічні гексамери, які стабілізовані водневими зв'язками до кисневих атомів цеолітного каркасу. Тому в такому стані молекули води не містять вільних OH-груп. Зрозуміло, що такі циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих гідросокомплексів Gd(III). 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 OH-групи тієї частини молекул води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з цеолітним каркасом [31]. Водночас, прогрівання зразків закарпатського клиноптилоліту при 200–250 °С не спричиняє необоротних змін пористої структури цеоліту [6]. Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі OH-групи, то, очевидно, різке збільшення ефективності сорбції Gd(III) зразками клиноптилоліту, прожарених в температурному інтервалі 200–250 °С (рис. 1), пов'язане зі збільшенням поверхневих OH-груп молекул води, а також поверхневих силанольних груп (Si–OH). Відомо, що найближчі сусіди Gd з періодичної системи елементів Tb та Eu практично не сорбуються на закарпатському клиноптилоліті, прожареному при 250 °С [23, 33], що надає принципову можливість кількісно відділити Gd від Eu та Tb.

Для зразків закарпатського клиноптилоліту на ДТГ-кривій в області 440–560 °С чітко ідентифікується ізокінетична ділянка [6]. Як відомо [34], цей температурний інтервал відповідає процесам глибокого дегідроксилування поверхні силіційоксидних субстратів (за підвищення температури прогрівання частка ізольованих OH-груп на поверхні збільшується і за температур, вищих 400 °С, практично всі гідроксильні групи на поверхні є ізольованими). Повністю дегідроксильована поверхня покрита атомами оксигену внаслідок рекомбінації двох гідроксильних груп і виділення молекул води. Цей процес потребує певної перебудови поверхневих атомів і є активованим. Під час дегідроксилування поверхні клиноптилоліту суттєво зменшується кількість поверхневих OH-груп, однак це суттєво полегшує доступ до

гідролізованих форм Gd(III) до силосанових груп (Si–O–Si) та груп Si–O–Al, до яких також координується цей лантаноїд під час сорбції на поверхні цеолітів [16, 17]. У випадку закарпатського клиноптилоліту ці процеси проявляються на зразках цеоліту, попередньо прожарених при 500 °С (рис. 1).

Важливим етапом роботи був пошук ефективних десорбентів Гадолінію. З цієї метою апробовано розчини солей лужних металів та підкислені розчини цих солей. Результати десорбції (табл. 2) свідчать про те, що найкращими десорбентами Гадолінію є розчини лужних металів, підкислених до pH 2,6.

Таблиця 2

Ефективність десорбції Gd(III) з клиноптилоліту

Table 2

Desorption effectiveness of Gd(III) from clinoptilolite	
Десорбент	Десорбція, %
1 М KCl (підкислений HCl до pH 2,6)	100
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 2,6)	95–98
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 4,0)	60
1 М NaCl	40
1М NaNO ₃ (підкислений HNO ₃ до pH 4,0)	65

Стовідсоткове невилучення Gd з клиноптилоліту досягають за використання 1 М розчину KCl, підкисленого до pH 2,6, як десорбенту. Ці дані підтверджують те, що сорбція Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті відбувається внаслідок адсорбції гідролізованих форм Gd(III) на поверхні цеоліту. Для ефективної десорбції Гадолінію, який адсорбувався на поверхні цеоліту, необхідне попереднє розчинення його гідролізованих форм з подальшою десорбцією. Такий процес забезпечують підкислені розчини солей лужних металів.

Досліджено вплив поширених іонів природних та стічних вод на концентрування гадолінію(III) клиноптилолітом (табл. 3).

Показано, що сорбція слідових кількостей Gd(III) на цьому природному сорбенті відбувається на фоні багатьох макрокомпонентів вод. Зокрема, під час концентрування Gd(III) допустимий кратний вміст ($C_{\text{іон}}/C_{\text{Gd(III)}}$) SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, K⁺, Na⁺ перебуває в межах 1 000–2 500. Такі високі вмісти цих іонів не впливають на значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III).

Таблиця 3

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

Table 3

Influence of some ions on the maximum sorption capacity of clinoptilolite towards Gd (III) ($C_{\text{Gd(III)}} = 1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	
Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Gd(III)}}$
K ⁺	2 000
Na ⁺	2 000
NH ₄ ⁺	100
Ca ²⁺	100
Mg ²⁺	300
Cl ⁻	2 000
NO ₃ ⁻	2 500
SO ₄ ²⁻	1 000

Отже, оптимальні умови сорбції Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті такі: температура попередньої термічної обробки цеоліту – 250 °С; діаметр зерен цеоліту – 0,200–0,350 мм; рН – 9,5; швидкість пропускання розчину Gd(III) з концентрацією 0,5 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв. Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту в цих умовах стосовно Gd(III) становить 6,5 мкг/г.

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

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Gd(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням спектрофотометричним 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. Висушений за кімнатної температури клиноптилоліт прожарюють у муфельній печі при 250 °С впродовж 2,5 год. Охолоджують сорбент в ексікаторі. До 0,5–2,0 л досліджуваної води додають розчин HNO₃ до рН ~ 1 і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують через паперовий фільтр “синя стрічка”. До відфільтрованої проби води додають розчин NaOH до рН ~ 7, потім боратний буферний розчин з рН 9,5. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об’ємі повинна становити 4·10⁻⁴ М. 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 тією ж швидкістю. Десорбцію Gd(III) проводять так: 15 мл 1 М розчину KCl, підкисленого розчином HCl до рН 2,6, пропускають через патрон зі швидкістю 0,5 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об’ємом 25,0 мл. До елюату додають 5 мл бідистильованої води, розчин перемішують і за допомогою 1 М HCl встановлюють рН ~ 1. Об’єм розчину в мірній колбі доводять бідистильованою водою до мітки і перемішують. Вміст Gd(III) у розчині визначають спектрофотометричним методом за допомогою арсеназо III. Згідно з цим методом до певного об’єму досліджуваного розчину (рН ~ 1) додають 2 мл 1 % свіжоприготовленого розчину аскорбінової кислоти. Через 2 хв уводять 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти, 2 мл 0,05 М розчину трилону Б, 5 мл 5 % розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину (рН 3,5), 4 мл 0,05 % арсеназо III, розводять бідистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і доводять рН розчину до 2,6 ± 0,1. Переносять у мірну колбу об’ємом 50 мл, бідистильованою водою доводять об’єм розчину до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при λ = 650 нм, як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Gd(III) (“холостий розчин”). Для побудови градуувального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об’єм стандартного розчину Gd(III) з розрахунку, щоб концентрації Gd(III) в кінцевому розчині становили 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 мкг/мл.

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

Таблиця 4

Результати визначення Гадолінію у водопровідній воді
(вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів), відібраній 3 жовтня 2017 р.,
а також у воді з додатковим уведенням Gd(III) ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4

Results of determination of Gadolinium in tap water
(Kyryla & Mefodiya Str., 6, Lviv), selected on October 3, 2017,
and in water with an additional introduction of Gd (III) ($n = 3$; $P = 0.95$)

Уведено Gd(III), мкг/мл	Знайдено Gd(III), мкг/мл			\bar{X}	S	$\frac{t_a S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_a S}{\sqrt{n}}$
	X_1	X_2	X_3				
0	0	0	0	0			
1,00	0,97	1,00	1,01	0,99	0,02	0,05	0,99±0,05
0,50	0,47	0,49	0,48	0,48	0,01	0,02	0,48±0,02
0,10	0,102	0,096	0,097	0,098	0,0045	0,011	0,098±0,011
0,05	0,054	0,048	0,051	0,051	0,003	0,0075	0,051±0,008
0,02	0,016	0,025	0,023	0,021	0,0047	0,0117	0,021±0,012

Результати аналізу засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Gd(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу води, оскільки її макрокомпоненти практично не впливають на повноту вилучення слідових кількостей Гадолінію, який був уведений до води.

1. *Tatár E., Mihucz V. G., Virág I. et al.* Effect of four bentonite samples on the rare earth element concentrations of selected Hungarian wine samples // *Microchem J.* 2007. Vol. 85. P. 132–135. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2006.05.009>
2. *Fisher A., Kara D.* Determination of rare earth elements in natural water samples-A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies // *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 935. P. 1–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
3. *Tan X., Ren X., Chen C., Wang X.* Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces // *Trend. Anal. Chem.* 2014. Vol. 61. P. 107–132. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.06.010>
4. *Li H., Cheng W., Wang Yu. et al.* Surface modification and functionalization of microporans hybrid material for luminescence sensing // *Chem. Eur. J.* 2010. Vol. 16. P. 2125–2130. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200901687>
5. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P. et al.* Sorption – luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite // *Talanta.* 2017. Vol. 174. P. 486–492. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.052>
6. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P. et al.* A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples // *Chem. Central J.* 2015. Vol. 9. No. 1:45. 7 p. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13065-015-0118-z>

7. *Vasylechko V.* Environment protection aspects of zeolites from Ukrainian Transcarpathia application // *Visnyk Shevchenko Sci. Soc.* 2017. Vol. 57. P. 62–70 (in Ukrainian).
8. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Viter M., Kalychak Ya.* Preconcentration of the Sm(III) on Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Vol. 57. Pt. 1. P. 232–241 (in Ukrainian).
9. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Nyznyk O., Kalychak Ya.* Acid-modified Transcarpathian clinoptilolite as a sorbent for the elimination of trace amounts of europium(III) // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2015. Vol. 56. Pt. 1. P. 192–202 (in Ukrainian).
10. *Vyviurska O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* et al. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions from aqueous solutions // *Chem. of Metals and Alloys.* 2012. Vol. 5. N 3/4. P. 136–141.
11. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Kalychak Ya.* et. al. Method for luminescent determination of terbium. Patent of Ukraine for utility model No. 74229. 25.10.2012. Bul. No. 20 (in Ukrainian).
12. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Mel'nyk A., Kalychak Ya.* Pre-concentration and determination of cerium using Transcarpathian clinoptilolite // *Nauk. Zapysky NaUKMA Khim Nauky Technol.* 2011. Vol. 118. P. 10–16 (in Ukrainian).
13. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Kalychak Ya., Voloshynovskyi A.* Method for luminescent determination of terbium. Patent of Ukraine for utility model No. 52571. 25.08.2010. Bul. No. 16 (in Ukrainian).
14. *Vasylechko V., Vyviurska O., Gryshchouk G., Kalychak Ya.* Adsorption of Tb(III) on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2010. Vol. 51. P. 151–160 (in Ukrainian).
15. *Majdan M., Gladysz-Plaska A., Pikus S.* et al. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the Zeolite A // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 702. P. 95–102. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.06.016>
16. *Falabella Sousa-Aguiar E., Lúcia Doria Camorim V.* et al. A Fourier transform infrared spectroscopy study of La-, Nd-, Sm-, Gd- and Dy-containing Y Zeolites // *Micropor. Mezopor. Mat.* 1998. Vol. 25. P. 25–34. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00169-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00169-3)
17. *Hazenkamp M. F., Van der Veen A. M. H., Blasse G.* Hydrated Rare – earth – metal Ion – exchanged Zeolite A: Characterization by Luminescence Spectroscopy Part 1. – The Gd³⁺ Ion // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. Vol. 88 (1). P. 133–140. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9928800133>
18. *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.
19. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E., Penchov V. Z.* et al. Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits. *Khim Technol Vody.* 1991. Vol. 13. No. 2. P. 132–140 (in Russian)
20. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on acid-modified Transcarpathian Mordenite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1996. Vol. 14. No. 5. P. 267–277.

21. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003. Vol. 60. P. 183–196. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1387-1811\(03\)00376-7](https://doi.org/10.1016/s1387-1811(03)00376-7)
22. *Vasylechko V.O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V.* Acid – Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions // *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 230. P. 8–13. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.8>
23. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013. Vol. 167. P. 155–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.021>
24. *Usherenko L. N., Skorik N. A.* Study of the hydrolysis of rare earth ions, yttrium, scandium and thorium in water and water-ethanol mixtures // *Zh. Neorgan. Khim.* 1972. Vol. 17. No. 11. P. 2918–2921 (in Russian).
25. *Aksel'rud N. V.* Basic chlorides and hydroxides of elements of the subgroup of scandium and lanthanides // *Uspekhi Khim.* 1963. Vol. 32. No. 6. P. 800–822 (in Russian).
26. *Frolova U. K., Kumok V. N., Serebrennikov V. V.* Hydrolysis of ions of rare earth elements and yttrium in aqueous solutions // *Izvestiya VUZ USSR Khim & Khim Technol.* 1966. Vol. 9. No. 2. P. 176–179 (in Russian).
27. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., N'evskaya Ye. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Atomizdat. Moscow, 1979 (in Russian).
28. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. New York ; London ; Sydney ; Toronto, 1976.
29. *Rizkalla E. N., Choppin G. R.*, in: K. A. Gshneider, Jr. and L. Eyring (Eds.) Hydration and hydrolysis of lanthanides. Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earth. Elsevier. Amsterdam, 1991. Vol. 15. P. 393–442. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80009-1](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80009-1)
30. *Stechyn'ska E. T., Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V.* Preconcentration of trace amounts of Nd(III) on natural and acid-modified forms of the Transcarpathian clinoptilolite // *Book of Abstr. Kyiv Conference on Analytical Chemistry. Modern Trends 2016.* Kyiv. 2016. P. 32.
31. *Zakordonski V., Vasylechko V., Staszczuk P., Gryshchouk G.* Water thermodesorbition and adsorbition properties of the Transcarpathian zeolites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Vol. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
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. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp054636u>
33. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Derev'yanko M.* et al. Adsorption of Eu(III) on Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2008. Vol. 49. P. 170–179 (in Ukrainian).
34. *Gregg S., Sing K.* Adsorption, specific surface, porosity. Moscow : Mir, 1984 (in Russian).

PRECONCENTRATION OF THE Gd(III) ON TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE

O. Stashkiv^{1*}, V. Vasylechko^{1,2}, I. Patsay¹, G. Gryshchouk¹

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: olgastashkiv@ukr.net;*

²*Lviv University of Trade and Economics,
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Gd(III) under dynamic conditions have been studied. It is demonstrated that the most effective sorption of this REE occurs from low alkaline solution (pH 9.5). The buffer solution has been used to maintain the constant value of pH, ionic strength of the solutions and to improve the metrological characteristics of preconcentration methods of Gd. The trace amounts of Gd(III) are sorbed most effectively with borate buffer solution. The final concentration of the borate buffer in the sample solution is $4 \cdot 10^{-4}$ M. The calculation of the distribution of different forms of Gd(III) in aqueous solutions depending on pH at various values of the total concentration has been carried out. The sorption of Gd(III) is carried out mainly by means of the adsorption of soluble hydrolyzed forms of Gd(III) on the zeolite surface.

The sorption capacity of clinoptilolite under optimal conditions (diameter grains of sorbent – 0.200–0.315 mm; pH 9.5; temperature of preliminary thermal treatment ~ 250 °C; flow rate of the solution of Gd(III) with the concentration of $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ through the sorbent – $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) is $6.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$. The differences in sorption mechanisms and optimal conditions of Gd(III), Nd(III), Tb(III), Eu(III) give an opportunity to separate Gd(III) and these REE. The influence of the most common water ions on the preconcentration of Gd(III) on Transcarpathian clinoptilolite has been established. The most effective desorbent of Gd is a 1 M solution of KCl, acidified to pH 2.6, by means of which 100 % of Gd is desorbed from the zeolite matrix. The method for the preconcentration of trace amounts of Gd(III) from aqueous solutions in solid phase extraction mode with the following analysis of the REE by the photometric method using arsenazo III has been proposed.

Key words: sorption, preconcentration, gadolinium, solid phase extraction, clinoptilolite.

Стаття надійшла до редколегії 31.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018