

УДК 543.544.6.546.655

КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ Ce(III) З ВИКОРИСТАННЯМ КИСЛОТНО МОДИФІКОВАНОГО ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

В. Василечко^{1,2}, О. Сташків^{3*}, Г. Гришук¹, І. Кондратюк¹, Я. Каличак¹

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

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

³КЗВО ЛОР “Львівська медична академія ім. Андрія Крупинського”,
вул. Дорошенка, 70, 79000 Львів, Україна
*e-mail: olgastashkiv@ukr.net

Вивчено сорбційні властивості кислотного модифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Ce(III) методом твердофазової екстракції у динамічних умовах. Досліджено умови кислотного модифікування природного клиноптилоліту розчинами HCl, HNO₃ і H₂SO₄. Під час пропускання розчину Ce(III) зі швидкістю 5 мл/хв оптимальні умови сорбції є такі: pH 7,8; кислота-модифікатор – 1 М HCl; розмір зерен сорбенту – 0,20–0,31 мм. Сорбційна ємність Н-форми клиноптилоліту щодо Ce(III) становить 5 820 мкг/г. Найкращими десорбентами Ce(III) є 1 М NaCl підкислений до pH 4 і 7 М HNO₃, які забезпечують практично повне вилучення Церію. Розроблено методику концентрування слідових кількостей Ce(III) з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з наступним їх визначенням спектрофотометричним методом, який ґрунтується на взаємодії з арсеназо III.

Ключові слова: клиноптилоліт, твердофазова екстракція, спектрофотометрія, Церій.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6601.188>

1. Вступ

Церій належить до групи лантанодів і є найпоширенішим металом серед них. Приблизний його вміст у земній корі становить $6,8 \cdot 10^{-3} \%$. Монацит [(Ce, La, ...)PO₄], бастнезит [(Ce, La, ...)FCO₃] – основні відомі мінерали металів церієвої групи. Церій, маючи каталітичні та унікальні фізико-хімічні властивості, набув широкого використання у медицині, техніці та промисловості [1]. Церійвмісні композиції є ефективними люмінофорами [2, 3].

Методи визначення рідкісноземельних елементів здебільшого потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, охоплює концентрування, розділення та вилучення їх з природних об'єктів і технологічних розчинів. Одним із шляхів розв'язання проблем підготовки проб до аналізу є метод твердофазової екстракції

з використанням різноманітних сорбентів [4, 5]. Природні цеоліти мають низку переваг порівняно з іншими сорбентами [6, 7]. Вони виявляють високу сорбційну здатність за низької концентрації речовини, яка сорбується, стійкість до агресивних середовищ, високу сорбційну ємність, вибірковість. Крім того, це досить поширені і дешеві матеріали. Закарпатський клиноптилоліт є найпоширенішим із усіх природних цеолітів. Його часто використовують як сорбент у методі твердофазової екстракції [8–12], а також у сорбційно-люмінесцентному методі визначення мікрокількостей речовин [13–16].

Мета нашої праці – знайти оптимальні умови сорбції іонів Ce(III) на кислотно модифікованій формі закарпатського клиноптилоліту з водних розчинів, розробити методику концентрування слідових кількостей Ce(III) з водних розчинів.

2. Матеріали та методика експерименту

Клиноптилоліт із родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (мас. частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [17]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (мас. 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 [18]. 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 бідистилляті. Стандартний розчин солі Ce(III) з $C_{\text{Ce(III)}} = 1,0 \text{ мг/мл}$ готували розчиненням наважки металічного церію (чистота 99,9 %) в розчині HNO_3 (1:1). Робочі розчини Ce(III) готували розведенням стандартного. Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Ce(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Відібрана партія природного клиноптилоліту розтерта на кульовому млині та просіяна через сито з діаметром зерна 0,20–0,31 мм. Цеоліт з відповідним розміром зерен промито дистильованою водою і висушено за кімнатної температури до повітряно-сухого стану. Кислотно модифікований клиноптилоліт було одержано так: зразки природного клиноптилоліту масою 6,0 г обробляли 200,0 мл розчину кислоти відповідної концентрації протягом 24 год за кімнатної температури. Як кислотно-модифікатори використовували HCl , HNO_3 і H_2SO_4 . Потім кислоту зливали, цеоліт ретельно промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури.

Зразки Н-клиноптилоліту прожарювали за відповідних температур упродовж 2,5 год у сушильній шафі WSU 200 (Німеччина) та муфельній печі SNOL 7,2/1100 (Литва), а тоді охолоджували в ексікаторі.

Для фіксації точки “проскакування” під час сорбції Ce(III) на кислотно модифікованому клиноптилоліті використовували високочутливу (100 нг/мл) методику фотометричного визначення Ce(III) з сульфарсазеном, яка дала можливість визначати Ce(III) за наявності іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} . Момент “проскакування” Ce(III) фіксували візуально і/або за допомогою спектрофотометра DR/4000 V (HACH) при 540 нм. Фотометричну методику визначення слідових кількостей лантаноїдів із використанням сульфарсазену було вперше розроблено для фіксації точки “проскакування” під час сорбції Eu(III) на закарпатському клиноптилоліті [19]. Надалі цю методику успішно використовували під час досліджень сорбційних властивостей різних форм закарпатського клиноптилоліту стосовно лантаноїдів [8–11, 20, 21], зокрема для фіксації

точки “проскакування” під час сорбції Ce(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту [22].

Процеси десорбції іонів Ce(III) вивчали в динамічних умовах. Для цього 15,0 мл розчину десорбенту пропускали крізь концентрувальний патрон, що містив іони Ce(III) , зі швидкістю 0,50 мл/хв. Тоді патрон промивали 10 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирали у мірну колбу ємністю 50,0 мл. Розчини, отримані під час десорбції лантаноїду, містять значно більші концентрації металів, які є в складі сорбенту, ніж матричні розчини, отримані під час сорбції лантаноїду на Н-клиноптилоліті, оскільки ефективними десорбентами є розчини кислот та підкислені розчини солей лужних металів. Тому під час аналізу одержаних за десорбції фільтратів селективність спектрофотометричного визначення Ce(III) з сульфарсазеном була недостатньою. Зважаючи на це, для визначення кількості десорбованого Ce(III) використовували відому [23] спектрофотометричну методику, яка ґрунтується на взаємодії Ce(III) з арсеназо III. Вона поступається за чутливістю, однак є більш селективною, ніж методика з використанням сульфарсазену. Для усунення заважаючого впливу іонів металів, які вимиваються з клиноптилоліту за десорбції, в систему додатково вносили аскорбінову кислоту. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра DR/4000V (НАСН) при 650 нм. Процеси сорбції та десорбції досліджували при 20 ± 1 °С.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Для покращення фізико-хімічних та аналітичних властивостей клиноптилоліту часто проводять його хімічне модифікування [20, 21, 24–27]. Закарпатський клиноптилоліт є кислотостійким, тому його Н-форму можна отримати, обробивши кислотою. Сорбційна здатність Н-форми клиноптилоліту залежить від концентрації і природи кислот, якими модифікується цеоліт. Тому вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту стосовно Ce(III) , оброблених розчинами мінеральних кислот різної концентрації. Використовували хлоридну, нітратну та сульфатну кислоти.

З'ясовано, що найефективніше сорбує Ce(III) кислотно модифікований зразок, одержаний за обробки 1 М розчином HCl (рис. 1).

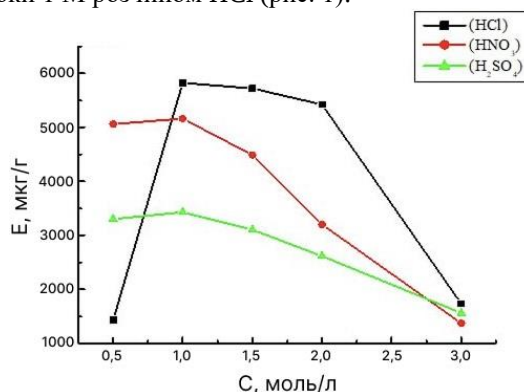
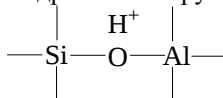


Рис.1. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту стосовно іонів Ce(III) від концентрації кислот-модифікаторів ($C_{\text{Ce(III)}} = 0,5$ мкг/мл, $\text{pH} = 7,8$)

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of acid-modified clinoptilolite towards Ce(III) on the concentration of acids as modifiers ($C_{\text{Ce(III)}} = 0.5$ $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, $\text{pH} = 7.8$)

Під час обробки клиноптилоліту розведеними (0,1–1 М) розчинами кислот відбувається іонний обмін без суттєвого деалюмінівання цеоліту і без помітного впливу на його структуру [24]. При цьому збільшується концентрація обмінних протонів і формуються мостикові гідроксильні групи типу



Саме поверхневі ОН-групи цеолітів найбільшою мірою відповідальні за сорбцію важких металів. У цьому випадку може розчинятись Al_2O_3 , який міститься на поверхні зерен клиноптилоліту, і незначна частина алюмооксигенових тетраедрів, які нестійкі в кислотному середовищі. Під час обробки клиноптилоліту розчинами кислот також відбувається розблокування каналів, оскільки розчиняється аморфний (некаркасний) Al_2O_3 [20].

У подальших дослідженнях використовували кислотно модифіковані зразки клиноптилоліту, одержані його обробкою 1 М розчином HCl .

Сорбційна ємність Н-клиноптилоліту зменшується за підвищення концентрації Ce(III) в розчині (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність ефективності сорбції Ce(III) від концентрації, $\text{pH} = 7,8$

Table 1

Dependence of the sorption capacity of H-clinoptilolite
on concentration of Ce(III) , $\text{pH} 7.8$

$T_{\text{Ce(III)}}$, мкг/мл	E, мкг/г
0,5	5 820
1,0	2 070
5,0	1 140
10,0	1 000

З наведених даних бачимо, що концентрування менших кількостей іонів Ce(III) проходить ефективніше. Така залежність є дуже важливою під час сорбції мікрокількостей іонів. За збільшення концентрації від 0,5 до 5 мкг/мл, тобто в 10 разів, сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Ce(III) зменшується в 5 разів.

Можливо, різна сорбційна здатність клиноптилоліту стосовно низьких і високих концентрацій Ce(III) пов'язана з утворенням аква- і гідроксокомплексів. Ce(III) утворює поліядерні катіонні гідроксокомплекси складу: $\text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+}$ і $\text{Ce}_2(\text{OH})_2^{4+}$ за збільшення концентрації Ce(III) в розчині. Оскільки розміри поліядерних гідроксокомплексів є більшими порівняно з розмірами звичайних гідроксокомплексів, то їх доступ у пори цеолітів утруднюється, і тому зменшується сорбційна ємність клиноптилоліту щодо іонів Ce(III) .

Сорбційні властивості Н-форми клиноптилоліту також залежать від діаметра зерен сорбенту, оскільки змінюється його питома поверхня (рис. 2).

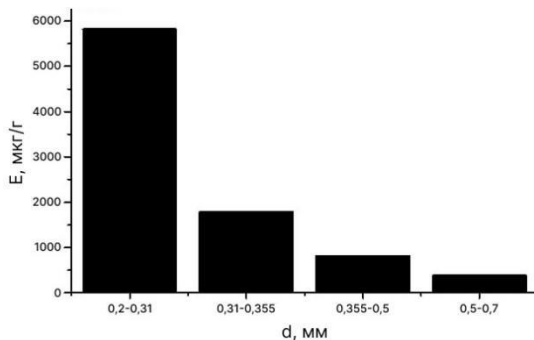


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту стосовно Ce(III) від діаметру зерен ($\text{pH} = 7,8$; $C_{\text{Ce(III)}} = 0,5 \text{ mg/mL}$)
Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of the H-form of clinoptilolite towards Ce(III) from the grain diameter ($\text{pH} = 7,8$; $C_{\text{Ce(III)}} = 0.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Зі зменшенням гранул сорбенту сорбційна ємність Н-форми клиноптилоліту зростає, оскільки збільшується питома поверхня цеоліту. Тому у подальших дослідженнях використовували фракцію з діаметром зерна 0,20–0,31 мм.

З'ясовано, що сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно Ce(III) суттєво залежить від pH розчину (рис. 3). Найвище значення сорбційної ємності простежується з розчинів при pH 7,8.

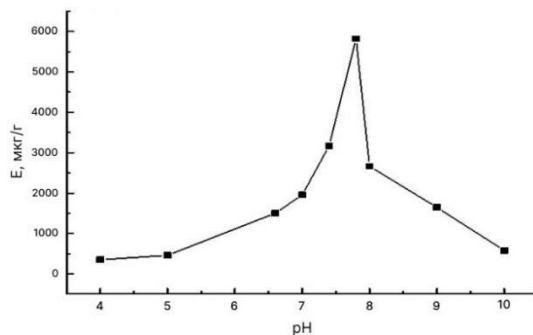


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності кислотного модифікованого клиноптилоліту стосовно Ce(III) від pH розчину ($C_{\text{Ce(III)}} = 0,5 \text{ mg/mL}$)
Fig. 3. Dependence of the sorption capacity of acid-modified clinoptilolite towards Ce(III) on pH value of the aqueous solution ($C_{\text{Ce(III)}} = 0.5 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

Відомо [17, 24, 28], що у закарпатських цеолітів адсорбційно-активними центрами іонів важких металів є переважно поверхневі OH -групи. Характер процесу адсорбції Ce(III) обумовлений, на нашу думку, як особливостями хімії поверхні цеоліту, так і формами знаходження самого іона Ce(III) у водних розчинах за різних pH . За низьких значень pH дисоціація гідроксильних груп на поверхні часток мінералу практично повністю пригнічена, що є причиною порівняно малого значення

адсорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Ce(III) . За підвищення рН дисоціація OH -груп зростає і, водночас, збільшується величина адсорбції. Із підвищенням рН змінюється і форма існування Ce(III) у розчині. Поряд із зменшенням вмісту катіонних форм аквакомплексів $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ простежується збільшення катіонних аквагідроксокомплексів $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$. Очевидно, що закарпатський клиноптилоліт найефективніше адсорбує катіонні аквагідроксокомплекси Ce(III) , які утворюються в слабколужних розчинах.

За подальшого збільшення рН простежується зменшення сорбційної ємності H -форми клиноптилоліту стосовно Ce(III) , можливо тому, що починають переважати аніонні форми $\text{Ce}(\text{OH})_9^{6-}$, а оскільки клиноптилоліт є катіонітом, який добре сорбує катіонні і нейтральні комплекси, то це призводить до зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту.

Загалом, на сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту суттєво впливає його термічна обробка. Однак у випадку з Ce(III) максимальною є сорбційна ємність непрожареного H -клиноптилоліту (рис. 4).

Характер такої залежності певною мірою зумовлений процесами термодесорбції цеолітної води, які відбуваються по стадіях, а також частковими структурними змінами клиноптилоліту, які відбуваються під час його прожарювання. Попереднє прожарювання кислотного модифікованого клиноптилоліту до температури 75°C призводить до зниження сорбційної ємності стосовно Ce(III) . У цій температурній області відбувається видалення фізично-адсорбованої та плівкової води з мезопор і капілярів [28]. Далі за підвищення температури прожарювання ємність H -форми клиноптилоліту збільшується і досягає максимального значення за 150°C . На відрізку $200\text{--}500^\circ\text{C}$ спостерігається зменшення сорбційної ємності сорбенту. Відомо, 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 гідроксокомплексів Ce(III) . За температури 650°C спостерігається різке зростання сорбційної ємності. Очевидно, це зумовлено утворенням силосанових зв'язків у тетраедричних вакансіях, які з'явилися під час деалюмінівання мінералу [29].

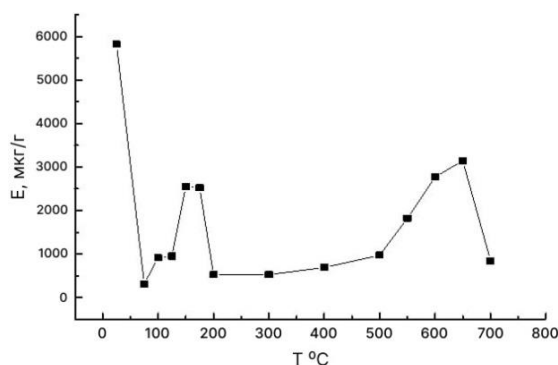


Рис. 4. Залежність сорбційної ємності H -форми клиноптилоліту стосовно Ce(III) від температури попередньої термічної обробки сорбенту ($\text{pH} = 7,8$; $C_{\text{Ce(III)}} = 0,5 \text{ мкг/мл}$)

Fig. 4. Dependence of the sorption capacity of the H -form of clinoptilolite towards Ce(III) on thermal treatment ($\text{pH} 7,8$; $C_{\text{Ce(III)}} = 0.5 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Значне зменшення сорбції цеоліту щодо іонів Ce(III) після прожарювання при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ми пов'язуємо з процесами аморфізації клиноптилоліту. Саме за таких умов починає руйнуватися Н-форма закарпатського клиноптилоліту [24].

Для забезпечення сталості рН, поліпшення метрологічних характеристик і сталої іонної сили розчину доцільно використовувати буферний розчин. Було апробовано два буфери: боратний буферний розчин та трис-буфер з $\text{pH} = 7,8$. Як показали дослідження, сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Ce(III) під час застосування цих двох буферних розчинів залишалась такою самою, як сорбція без буферу, і становила $5\,820\text{--}6\,000\text{ мкг/г}$.

Для подальших досліджень використовували боратний буферний розчин з концентрацією $1,9 \cdot 10^{-4}\text{ М}$ ($\text{pH}\ 7,8$), що покращувало техніку експерименту. Застосування цього буферу не впливало на фіксацію точки “проскакування”, оскільки сульфарсазен готують на $0,05\text{ М}$ розчині бури.

Вивчено вплив сторонніх іонів, що містяться у природних та стічних водах, на концентрування Ce(III) Н-формою клиноптилоліту. Концентрацію стороннього іона, яка не знижувала сорбційну ємність кислотного модифікованого клиноптилоліту щодо Ce(III) , вважали допустимою концентрацією цього іона. Досить високі вмісти сторонніх компонентів води не перешкоджають сорбції слідових кількостей Ce(III) (табл. 2).

Наступним етапом роботи був пошук ефективних десорбентів Ce(III) , який сконцентрований на Н-клиноптилоліті. Експериментально визначено (табл. 3), що всі десорбенти, які були застосовані, є досить ефективними при десорбції іонів Ce(III) з Н-форми клиноптилоліту. Однак 100% вилучення Ce(III) з кислотного модифікованого клиноптилоліту простежується за використання 1 М розчину NaCl , який підкислений HCl до $\text{pH}\ 4,0$ та 7 М розчину HNO_3 .

Таблиця 2

Вплив сторонніх іонів на процес сорбції іонів Ce(III)
на кислотно модифікованому клиноптилоліті ($C_{\text{Ce(III)}} = 0,5\text{ мкг/мл}$)

Table 2

Influence of some ions on the maximum sorption capacity
of acid-modified clinoptilolite towards Ce(III) ($C_{\text{Ce(III)}} = 0.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{Ce(III)}}/C_{\text{(іон)}}$
Na^+	1:100
K^+	1:65
NH_4^+	1:75
Mg^{2+}	1:10
Ca^{2+}	1:10

Під час пропускання розчину Ce(III) з концентрацією 5 мл/хв оптимальні умови сорбції є такі: $\text{pH}\ 7,8$; кислота-модифікатор – 1 М HCl ; розмір зерен сорбенту – $0,20\text{--}0,31\text{ мм}$. Сорбційна ємність Н-форми клиноптилоліту стосовно Ce(III) в цих умовах становить $5\,820\text{ мкг/г}$, що на 20% перевищує значення сорбційної ємності природної форми закарпатського клиноптилоліту в таких самих умовах [22].

Десорбція Ce(III) з кислотно модифікованого клиноптилоліту

Таблиця 3

Desorption of Ce(III) from acid-modified clinoptilolite

Table 3

Десорбент	Десорбція, %
HNO ₃ , 7 М	98
HCl, 6 М	95
NaCl (рН 4) 1 М	100
KCl 1 М	93

На основі отриманих експериментальних даних розроблено метод концентрування слідових кількостей Ce(III) в режимі твердофазової екстракції.

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію зерен сорбенту з діаметром гранул 0,20–0,31 мм, промивають дистильованою водою і висушують при 20 °С. Зразок клиноптилоліту масою 6,0 г обробляють 200 мл 1 М розчином HCl протягом 24 год за кімнатної температури. Потім кислоту зливають, цеоліт ретельно промивають дистильованою водою і висушують за кімнатної температури. До 0,5–2,0 л досліджуваної води додають розчин нітратної кислоти до рН ~1 і нагрівають на піщаній бані протягом 1 год. Воду фільтрують через фільтр “синя стрічка”. До фільтрату додають розчин NaOH до рН ~6, а потім боратний буферний розчин з рН 7,8. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об’ємі повинна становити $1,9 \cdot 10^{-4}$ М. Одержаний розчин пропускають через концентрувальний патрон з 0,60 г сорбенту за допомогою перистальтичної помпи зі швидкістю 3,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл дистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію іонів церію(III) проводять, пропускаючи через сорбційний патрон 15 мл 1 М NaCl підкислений розчином HCl до рН 4 зі швидкістю 0,50 мл/хв. Після цього патрон промивають дистильованою водою. Елюат збирають у мірну колбу об’ємом 25,0 мл. Об’єм розчину в мірній колбі доводять дистильованою водою до позначки і перемішують.

Отриманий розчин аналізують на вміст Ce(III) спектрофотометричним методом. Згідно з цим методом, до досліджуваного розчину (рН ~1) додають 3 мл аскорбінової кислоти. Через 2 хв вводять 4 мл розчину сульфосаліцилової кислоти, 1 мл форміатного буферного розчину, 4 мл розчину арсеназо III, розводять водою до ~40 мл, перемішують і встановлюють рН до $2,6 \pm 0,1$. Переносять розчин у мірну колбу об’ємом 50 мл, доводять дистильованою водою до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при $\lambda = 650$ нм. Як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Ce(III) (розчин “холостого” досліджу). Для побудови градуального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об’єм стандартного розчину Ce(III) з розрахунку, щоб концентрації Ce(III) у кінцевому розчині становили 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 2,0 мкг/мл. Запропоновану методику концентрування Ce(III) апробовано під час аналізу водопровідної води хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з додатковим введенням іонів Ce(III). Результати аналізу наведено у табл. 4.

Ми вважаємо, що цей результат є хорошим за концентрування малих кількостей Ce(III) на фоні багатьох заважаючих катіонів і аніонів, тому нашу методику можна застосовувати для концентрування мікрокількостей Ce(III) з водних розчинів із наступною десорбцією 1 М NaCl (рН 4). Ураховуючи сорбційну здатність Н-клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Ce(III), можна застосовувати цей сорбент як фільтр для очистки і вилучення іонів Ce(III) з технологічних вод.

Таблиця 4

Результати визначення іонів Ce(III) у водопровідній воді та у воді
з додатковим уведенням Ce(III) ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4

Results of determination of Ce(III) in tap water, and in water
with an additional introduction of Ce(III) ($n = 3$; $P = 0.95$)

Об'єм зразка води, мл	Фактор збагачення	Концентрація Ce(III), нг/мл		Ступінь вилучення, %	S _r , %
		Уведено	Знайдено		
1 950	–	0	0	–	–
1 950	130	50	47 ± 6	94	5,62
1 500	100	100	99 ± 7	99	4,04
750	50	250	230 ± 20	92	4,35
600	40	500	490 ± 70	98	5,74

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості Н-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Ce(III) в динамічних умовах. Під час пропускання розчину Ce(III) зі швидкістю 5 мл/хв оптимальні умови сорбції є такі: рН 7,8; кислота-модифікатор – 1 М HCl; розмір зерен сорбенту – 0,20–0,31 мм. Максимальне значення сорбційної ємності виявляють непрожарені зразки кислотно модифікованого клиноптилоліту стосовно Ce(III) – 5 820 мкг/г. Для забезпечення сталості рН, а отже, й поліпшення метрологічних характеристик концентрування під час підготовки досліджуваних розчинів до аналізу використовували боратний буферний розчин. Використання буферного розчину забезпечує сталу іонну силу розчину, що мінімізує вплив різноманітних домішок на процес концентрування Ce(III). Ефективними десорбентами Ce(III) є 1 М NaCl, підкислений розчином HCl до рН 4,0, та 7 М розчин HNO₃. Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Ce(III) в режимі твердофазової екстракції під час спектрофотометричного аналізу вод.

1. Balaram V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // Geosci. Front. 2019. Vol. 10, Iss 4. P. 1285–130. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
2. Vasylechko V. O., Sak H., Gryshchouk G. et al. Sorption-luminescence method for determination of cerium using Transcarpathian clinoptilolite // Appl. Nanosci. 2022. Vol. 12, No. 3. P. 543–551. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-021-01719-5>

3. Chornodolskyy Ya. M., Karnaushenko V. O., Vistovskyy V. V. et al. Energy band structure peculiarities and luminescent parameters of CeX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) crystals // *J. Lumin.* 2021. Vol. 237. P. 118147.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118147>
4. 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>
5. Hu B., He M., Chen B., Jiang Z. Separation Preconcentration techniques for rare earth elements analysis // *Phys. Sci. Rev.* 2016. Vol. 1, No. 10:56.
DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2016-0056>
6. Davis M. E. Ordered porous materials for emerging applications // *Nature.* 2002. Vol. 417. P. 813–821. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature0078516>
7. Baile P., Fernández E., Vidal L., Canals A. Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques // *Analyst.* 2019. Vol. 144. P. 366–387. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8AN01194J>
8. Vasylechko V. O., Stechynska E. T., Stashkiv O. D. et al. Sorption of Neodymium and Gadolinium on Transcarpathian Clinoptilolite // *Acta Phys. Pol. A.* 2018. Vol. 133, No. 4. P. 794–797. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.794>
9. Stashkiv O., Vasylechko V., Patsay I., Gryshchouk G. Preconcentration and determination of the Yb(III) using Transcarpathian clinoptilolite // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2019. Vol. 60, Pt. 1. P. 179–190 (in Ukrainian).
DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6001.179>
10. Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G., Patsay I. Solid Phase Extraction of Trace Amounts of Praseodymium Using Transcarpathian Clinoptilolite // *Colloids and Interfaces.* 2019. Vol. 3, Iss. 1:27. DOI: <https://doi.org/10.3390/colloids3010027>
11. Stechynska E. T., Vasylechko V., Gryshchouk G., Patsay I. Preconcentration of Lutetium from Aqueous Solution by Transcarpathian Clinoptilolite // *Acta Chim. Slov.* 2020. Vol. 67. P. 105–112. DOI: <https://doi.org/10.17344/acsi.2019.5233>
12. Velarde L., Nabavi M. S., Escalera E., Antti M-L. et al. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review // *Chemosphere.* 2023. Vol. 328.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
13. 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>
14. Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kalychak Ya. M., Vasylechko L. O. et al. Sorption-luminescence method for determination of europium using acid-modified clinoptilolite // *Appl. Nanosci.* 2019. Vol. 9. P. 1145–1153.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0878-6>
15. Stashkiv O. D., Vasylechko V. O., Gamernyk R. V. et al. Luminescence-based determination of ytterbium(III) and morin in solution using sorption by transcarpathian clinoptilolite // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2021. Vol. 719, No. 1. P. 124–139. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1862468>
16. Stashkiv O., Vasylechko V., Gamernyk R. et al. Sorption-luminescence method for determination of ytterbium // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2024. Vol. 768, No. 3. P. 28–39. DOI: <https://doi.org/10.1080/15421406.2023.2253606>
17. 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.

18. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E. Penchov V. Z. et al.* Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits // *Khim. Techn. Vody.* 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140.
19. *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).
20. *Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite // *Vopr. Khim. Khim. Tekhn.* 2019. No. 6. P. 197–204.
DOI: <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-197-204>
21. *Słota E., Vasylechko V., Patsay I., Gołębiowski A. et al.* The use of H-form clinoptilolite to preconcentrate trace amounts of Nd(III) from aqueous solution under dynamic conditions // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2022. Vol. 333. Art. 111739.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111739>
22. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Mel'nyk A., Kalychak Ya.* Preconcentration and determination of cerium using Transcarpathian clinoptilolite // *NaUKMA Khimichni Nauky Technol.* 2011. Vol. 118. P. 10–16.
23. *Marchenko Z.* Photometric determination of elements. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1968.
24. *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)
25. *Vasylechko V. O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V.* Acid-Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions // *Solid State Phenom.* 2015. Vol. 230. P. 8–13. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.8.23>
26. *Senila M., Cadar O.* Modification of natural zeolites and their applications for heavy metal removal from polluted environments: Challenges, recent advances, and perspectives // *Heliyon.* 2024. Vol. 10, Iss. 3. Art. e25303
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e25303>
27. *Inglezakis V. J., Kudarova A., Guney A. et al.* Efficient mercury removal from water by using modified natural zeolites and comparison to commercial adsorbents // *Sustain. Chem. Pharm.* 2023. Vol. 32. Art. 101017
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101017>
28. *Zakordonskiy V., Vasylechko V., Staszczuk P., Gryshchouk G.* Water thermodesorbition and adsorbition properties of the Transcarpathian zeolites // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2004. Iss. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
29. *Tomazović B., Čeranić T., Šijarić G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite. Part 1 // *Zeolites.* 1996. Vol. 16. P. 301–308.

**PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF Ce(III)
USING ACID-MODIFIED TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE**

V. Vasylechko^{1,2}, O. Stashkiv^{3*}, G. Gryshchouk¹, I. Kondratiuk¹, Ya. Kalychak¹

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

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

³*Andrey Krupynskii Lviv Medical Academy,
Doroshenko Str., 70, 79000 Lviv, Ukraine
e-mail: olgastashkiv@ukr.net

The sorptive properties of the acid-modified Transcarpathian clinoptilolite towards Ce(III) under dynamic conditions were investigated. The sorption capacity of the clinoptilolite in H-form depends on the nature and concentration of acid-modifier. The most effective sorption of Ce(III) was observed when clinoptilolite was pretreated with 1 M HCl solution. The sorption capacity of the H-form of Transcarpathian clinoptilolite towards Ce(III) significantly depends on the concentration of cerium salt, diameter of the sorbent grains, the pH of solution and the temperature of the preliminary calcination of the sorbent. 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 Yb. The trace amounts of Ce(III) most effectively are sorbed with borate buffer solution (pH 7.8). The final concentration of the borate buffer in the sample solution is $1.9 \cdot 10^{-4}$ M.

The sorption capacity of H-clinoptilolite under optimal conditions (diameter of zeolite grains was 0.20–0.31 mm and pH 7.8) was 5.82 mg cerium per 1 g of acid-modified clinoptilolite. The flow rate of cerium(III) solution with concentration $0.5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ through sorbent was $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The H-clinoptilolite sorbs the Ce(III) trace amounts even in the presence of other common ions. The solutions of 1 M NaCl acidified by a hydrochloric acid to pH 4.0 and 7 M HNO₃ are the most effective desorbents of cerium(III) ions from H-clinoptilolite. The method for cerium trace amounts preconcentration from aqueous solutions in a solid phase extraction mode with a further determination of this rare earth element by a spectrophotometric method was developed. Taking into account the sorption capacity of H-clinoptilolite for trace amounts of Ce(III), it is possible to use this sorbent as a filter for purification and separation of Ce(III) ions from process waters.

Keywords: clinoptilolite, solid phase extraction, spectrophotometry, cerium.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2024

Прийнята до друку 21.01.2025