ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 128–138
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 128–138

УДК 543.05=66.081312+546.34

СОРБЦІЯ ЙОНІВ ЛІТІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ НА Na-ФОРМІ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

Л. Шевчук[1*], В. Василечко[1, 2]

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

[2]*Львівський торговельно-економічний університет, вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна*
[*]*e-mail: Liubomyr.Shevchuk@lnu.edu.ua*

Вивчено сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Li(I) у динамічних умовах та з'ясовано, що цей алюмосилікат можна використати як сорбент у методі твердофазової екстракції. Виявлено залежності сорбційної ємності Na-клиноптилоліту від pH розчину солі літію, а також від попередньої термічної обробки сорбенту, які свідчать про катіонообмінний механізм сорбції Li(I) Na-формою закарпатського клиноптилоліту. За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; pH 5,0; температура попереднього прожарювання Na-клиноптилоліту – 350 °C; швидкість пропускання Li(I) з концентрацією 0,5 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв) сорбційна ємність Na-клиноптилоліту становить 1,79 мг/г. З'ясовано, що зі зменшенням швидкості пропускання розчину Li(I) до 3 мл/хв сорбційна ємність Na-клиноптилоліту щодо Li(I) збільшується до 2,95 мг/г, що в 5,5 раза більше супроти природної форми цього цеоліту.

Ключові слова: сорбція, Na-клиноптилоліт, твердофазова екстракція, літій.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.128

1. Вступ

Літій є стратегічно важливим металом, який застосовують у багатьох галузях промисловості, зокрема як анод у хімічних джерелах струму, теплоносій у ядерних реакторах, каталізатор полімеризації, компонент сплавів на основі Mg і Al, а також у виробництві кераміки, холодоагентів, особливих сортів скла. Препарати Li використовують у курсі лікувальної терапії психічних розладів. Біосумісні наночастинки Li/Ni феритових магнітних матеріалів, легованих РЗЕ, проявляють цитотоксичність і застосовують у наномедицині. Солі літію органічних кислот застосовують у виробництві безалкогольних напоїв та косметичних засобів. Зразки природних цеолітів, модифікованих Li^+, є ефективними сорбентами водню. Літій є бальнеологічно активним компонентом мінеральних вод, зокрема Карпатського регіону [1–16].

У природних водах, біосубстратах та більшості технологічних розчинах літій міститься у слідових кількостях. Коло високочутливих селективних методів визначення літію є доволі обмеженим. Тому під час аналізу природних об'єктів, технологічних розчинів та біосубстратів на вміст літію здебільшого виникає потреба

© Шевчук Л., Василечко В., 2026

попереднього концентрування та розділення цього рідкісного елемента. Також існує проблема вилучення літію із технологічних розчинів. Останніми роками для таких цілей переважно використовують метод твердофазової екстракції, який має чимало переваг порівняно із рідинною екстракцією та іншими методами концентрування [17, 18]. Тому актуальним є пошук та дослідження ефективних сорбентів літію.

Відомі різні типи сорбентів літію, узагальнену характеристику яких ми описали в попередній праці [19]. Ефективними сорбентами йонів Li(I) з водних розчинів є природні цеоліти, зокрема філіпсит [20] та клиноптилоліт різних родовищ [4, 19, 21–23]. Автори [21] вивчали іонообмінні рівноваги за участю йонів Li^+ на Na-формах високосиліцієвого клиноптилоліту. Показано, що натрієва форма клиноптилоліту, який у природному стані є натрій-калієвим мінералом, проявляє підвищену вибірковість до катіонів Li^+.

У структурі клиноптилоліту є три типи каналів. Канали А утворені 10-членними кільцями тетраедрів, канали В містять 8-членні тетраедричні кільця. А і В кільця розташовані паралельно с-осі (рис.1, взято з праць [24, 25]). Канали типу С утворені іншою групою восьмичленних кілець, які паралельні осі а [25]. Обмінні катіони Na^+ у клиноптилоліті переважно локалізовані поблизу перетину каналів А і В, а катіони Ca^{2+} – в каналі В [26, 27]. Катіони Ca^{2+} за допомогою різноманітних зв'язків міцніше утримуються в клиноптилолітовій матриці і, відповідно, є менш мобільними порівняно з йонами Na^+. Тому низькосиліцієвий кальцієвий різновид, до якого належить закарпатський клиноптилоліт, після переведення його в натрієву форму проявляє підвищену ефективність катіонного обміну, зокрема підвищену селективність до катіонів металів [28–31].

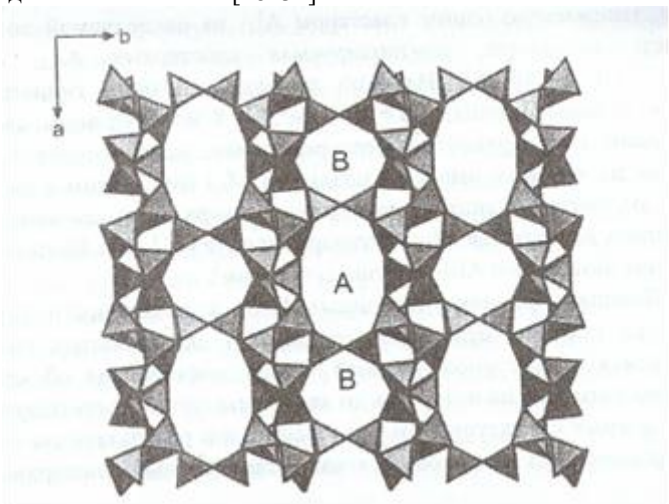


Рис. 1. Форма 10- (А) і 8- членних (В) тетраедричних кілець у структурі клиноптилоліту
Fig 1. The configuration of 10-membered (A) and 8-membered (B) tetrahedral rings in the structure of clinoptilolite

Мета нашої праці – вивчити сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту щодо слідових кількостей літію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього алюмосилікату як сорбенту в методі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу та вилучення літію з розчинів.

2. Матеріали та методика експерименту

Клиноптилоліт із родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить 59 $м^2/г$ [32]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: 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 [33].

Відібрану партію природного клиноптилоліту розтерто на кульовому млині та просіяно 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. Na-форму клиноптилоліту було одержано так: зерна клиноптилоліту попередньо обробляли 0,25 М розчином HCl протягом 4 год за кімнатної температури. Тоді фракцію цеоліту відокремлювали, промивали дистильованою водою для видалення слідів кислоти і обробляли 1 М розчином NaCl впродовж 1 год (повторювали 7 разів). Отриману Na-форму клиноптилоліту висушували за кімнатної температури [34]. Термогравіметричні дослідження показали, що ТГ та ДТГ криві непрожарених зразків природного клиноптилоліту та його Na-форми є практично ідентичними [28]. Однак Na-модифікований клиноптилоліт має більш розвинену питому поверхню (65 $м^2/г$), яка зайнята фізично та хемосорбованою молекулярною водою [30].

Зразки Na-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 ексикаторі.

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Усі розчини готували на бідистиляті.

Стандартний розчин солі Li (I) з $C_{Li(I)}$ = 1,0 мг/мл готували розчиненням наважки літій сульфату (х.ч.) у воді. Робочий розчин Li(I) з $C_{Li}(I)$ = 0,5 мкг/мл готували розведенням стандартного.

Потрібне значення pH розчинів Li(I) створювали, додаючи 0,1 М розчини NaOH та H_2SO_4. Величину pH контролювали pH-метром 150 М з аргентум хлоридним електродом порівняння з точністю ± 0,05.

Умови сорбції клиноптилоліту щодо йонів Li(I) вивчали динамічним методом у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин Li(I) пропускали з відповідною швидкістю через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували сорбент з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження у динамічних умовах детально описано в [35]. Момент проскакування йонів літію фіксували спектрофотометрично, використовуючи оптимізовану спектрофотометричну методику з використанням торону. Момент проскакування Li(I) визначали за допомогою спектрофотометра ULAB-102 за λ = 490 нм [19, 36, 37].

3. Результати досліджень та їх обговорення

Вивчено сорбцію йонів Li(I) на Na-формі закарпатського клиноптилоліту залежно від кислотності середовища (рис. 2).

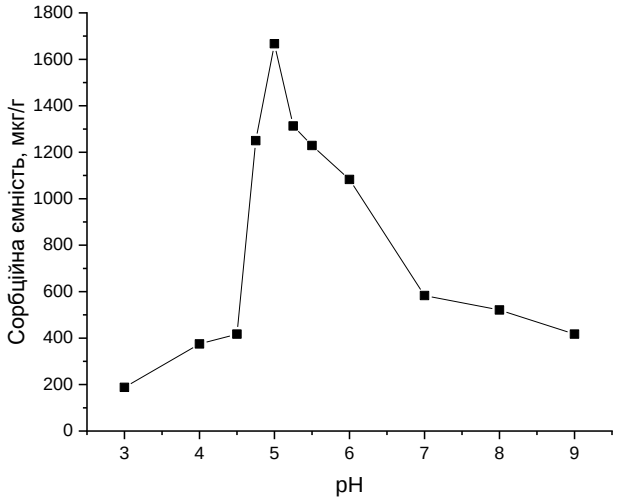


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності Na-клиноптилоліту стосовно йонів Li(I) від pH розчину ($C_{Li(I)}$= 0,5 мкг/мл)
Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of Na-modified clinoptilolite towards Li(I) on pH value of the aqueous solution ($C_{Li(I)}$ = 0.5 μg·mL^{-1})

Одержані результати засвідчують, що Li(I) найефективніше сорбується зі слабкокислих розчинів. На кривій цієї залежності простежується чіткий максимум за pH 5,0. Особливо помітне зростання сорбційної ефективності Na-клиноптилоліту спостерігається за підвищення pH у вузькому інтервалі від 4,5 до 5,0. Сорбційна ємність Na-клиноптилоліту щодо Li(I) в нейтральних, лужних та кислих (pH < 4,5) розчинах є незначною. На нашу думку, характер процесу сорбції зумовлений як особливостями хімії поверхні цеоліту, так і формами знаходження Li(I) у водних розчинах за різних pH. Відомо [30, 32, 38], що в закарпатського клиноптилоліту та його модифікованих форм сорбційно-активними центрами стосовно йонів металів є переважно ОН-групи. За низьких значень pH дисоціація поверхневих гідроксильних груп мінералу повністю пригнічена, що є причиною порівняно малого значення катіонообмінної ємності. З підвищенням pH дисоціація поверхневих ОН-груп зростає і, відповідно, збільшується ефективність сорбції за йонообмінним механізмом. Водночас з підвищенням pH змінюється і форма існування металів у розчині. Для багатозарядних катіонів металів поряд зі зменшенням вмісту катіонних форм аквакомплексів, простежується збільшення катіонних аквагідроксокомплексів, розчинених нейтральних форм гідроксидів і навіть аніонних гідроксокомплексів. Очевидно, що для металів, які сорбуються за катіонообмінним механізмом, значення pH розчину повинно забезпечувати задовільну дисоціацію поверхневих груп цеоліту й водночас максимальний вміст відповідної катіонної форми металу.

Сорбція Li(I) природними цеолітами [20–23], зокрема закарпатським клиноптилолітом [4, 19], відбувається за катіонообмінним механізмом. Оскільки координаційне число йонів Li^+ дорівнює 4, то у слабкокислих розчинах переважно

існують гідратовані катіони $Li(H_2O)_4^+$. Водночас у слабколужних та лужних розчинах утворюється сполука LiOH. Відомо, що літій гідроксид ($K_b = 6{,}8 \cdot 10^{-1}$, $pK_b = 0{,}17$) супроти інших лужних металів є слабшою основою. Тому в лужних розчинах значна частка літію перебуває у недисоційованій молекулярній формі LiOH. Це означає, що за однакової загальної концентрації розчиненого літію в кислому і лужному розчинах частка літію у йонній формі у лужних розчинах є суттєво нижчою, ніж у кислих розчинах. Недисоційована молекулярна форма LiOH не може сорбуватися за іонообмінним механізмом, що ймовірно призводить до низької сорбційної ефективності Na-клиноптилоліту стосовно Li(I) у лужних розчинах. Низьке значення сорбційної ємностіNa-клиноптилоліту щодо Li(I) у кислих розчинах за pH≤ 4,5, ймовірно, зумовлене низьким ступенем депротонування поверхневих ОН-груп цеоліту.

У попередній нашій праці [19] зазначено, що природна форма закарпатського клиноптилоліту проявляє максимальну сорбційну ефективність щодо Li(I) в розчинах, які наближені до нейтральних (pH 6,5). Згідно з даними потенціометричного титрування, точка нульового заряду, де сорбція протонів дорівнює нулю, для природної і Na-форми закарпатського клиноптилоліту знаходиться при pH 6,04 і 3,19, відповідно [30]. Це означає, що процес дисоціації поверхневих гідроксильних груп (депротонування) Na-форми клиноптилоліту відбувається за нижчих значень pH супроти природної форми цього цеоліту. Відповідно, катіонообмінні властивості Na-клиноптилоліту можуть проявлятись в широкому діапазоні кислотності розчинів, зокрема в розчинах при pH> 3.

Важливим параметром, який впливає на іонообмінні властивості цеолітів, є дзета-потенціал, який залежить не тільки від pH, а також від йонної сили суспензії та вмісту Al у каркасі [30, 39, 40]. За підвищення pH від 3 до 5 різко збільшується негативне значення дзета-потенціалу Na-форми закарпатського клиноптилоліту (від −22 до −45 мВ), що призводить до значного підвищення катіонообмінної ємності. В розчинах з pH 5 негативне значення дзета-потенціалу є на 10 мВ більшим супроти природної форми цього цеоліту [30].

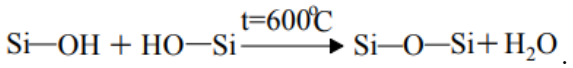
Іонообмінні центри природної та Na-форми закарпатського клиноптилоліту обумовлені поверхневими групами з pK 0,62–0,80. Концентрація поверхневих груп, які відповідальні за йонний обмін, Na-клиноптилоліту є у 4,5 вищою супроти природної форми цього алюмосилікату [30]. Вважаємо, що це є основною причиною значно вищого значення сорбційної ємності Na-клиноптилоліту щодо Li(I) (рис. 2) супроти природної форми цього цеоліту [19].

Сорбційні властивості Na-форми закарпатського клиноптилоліту суттєво залежать від їхньої попередньої термічної обробки [28–31, 41]. Зразки Na-клиноптилоліту термічно обробляли впродовж 2,5 год за різних температур і після охолодження в ексикаторі визначали їхню сорбційну ємність щодо Li(I). Одержані результати зображено на рис. 3. З цього рисунка бачимо, що попереднє прожарювання Na-клиноптилоліту в інтервалі температур 100–150 °C призводить до помітного зменшення сорбційної ємності, а за подальшого прожарювання цеоліту до 350 °C спостерігається збільшення ефективності сорбції і досягається максимальне значення сорбційної ємності щодо Li(I) – 1,79 мг/г. Згідно з [30], у зразках Na-форми закарпатського клиноптилоліту, прожарених у низькотемпературній області, зокрема при 125 °C, концентрація поверхневих іонообмінних центрів є в 1,5 раза меншою

супроти непрожарених зразків Na-клиноптилоліту, що й призводить до зменшення сорбційної ефективності зразків Na-клиноптилоліту, прожарених в низькотемпературному інтервалі. Оскільки сорбційно активними центрами закарпатського клиноптилоліту та його модифікованих форм стосовно металів є переважно поверхневі ОН-групи, то, ймовірно, поступове збільшення ефективності сорбції зразків Na-клиноптилоліту, прожарених за температури від 150 до 350 °С, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул цеолітної води, а також поверхневих силанольних груп (Si–OH) [42].

Окрім того, зразки закарпатського клиноптилоліту, прожарені за температури 350 °С, мають найбільше значення питомої поверхні [43].

Значне зменшення сорбційних властивостей Na-клиноптилоліту, прожареного за вищих температур, пояснюють процесами глибинного дегідроксилювання поверхні цеоліту та його частковою аморфізацією [28]. Незначне підвищення сорбційної ємності Na-клиноптилоліту в температурному інтервалі 500–600 °С ймовірно спричинене частковим утворенням силоксанових зв'язків у структурі клиноптилоліту за цих температур згідно зі схемою [44]:



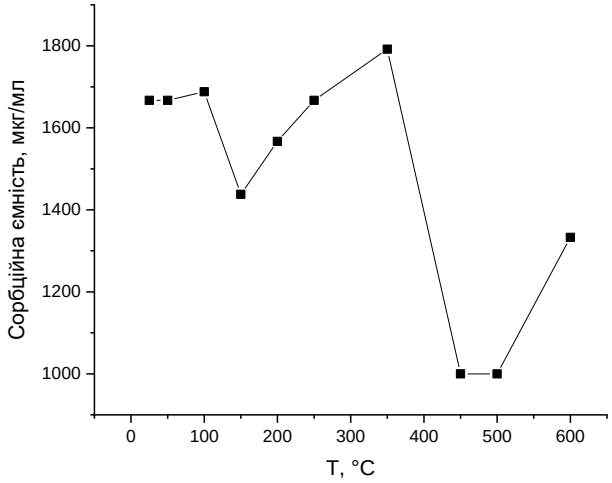


Рис. 3. Залежність сорбційної ємності Na-клиноптилоліту стосовно йонів Li(I) від температури попереднього прожарювання сорбенту (pH = 5,0; $C_{Li(I)}$ = 0,5 мкг/мл)
Fig. 3. Dependence of the sorption capacity of Na-clinoptilolite towards Li(I) on thermal treatment (pH = 5.0; $C_{Li(I)}$ = 0.5 μg·mL^{-1})

Відомо [38, 45], що група Si–O–Si є однією з функціональних груп клиноптилоліту, з якими взаємодіють йони металів.

Відомо [30], що сорбційна ємність Na-форми закарпатського клиноптилоліту суттєво залежить від швидкості пропускання розчину солі металу через сорбент. Результати такої залежності під час сорбції Li(I), наведені у таблиці, засвідчують, що зменшення швидкості пропускання розчину Li(I) через сорбент з 5 до 3 мл/хв

приводить до збільшення сорбційної ємності Na-клиноптилоліту в 1,65 раза, що становить 2,95 мг/г. Це свідчить про те, що максимальна сорбційна ємність Na-клиноптилоліту за оптимальних умов сорбції Li(I) є в 5,5 раза більшою, ніж сорбційна ємність природної форми закарпатського клиноптилоліту [19].

Ефективність сорбції Li(I) Na-клиноптилолітом за різних швидкостей пропускання розчину Li(I) через сорбент ($C_{Li(I)}$ = 0,5 мкг/мл; pH = 5,0; температура попереднього прожарювання сорбенту – 350 °C)

Adsorption capacity of Na-clinoptilolite at various lithium (I) flow rate through the adsorbent ($C_{Li(I)}$ = 0.5 μg·mL^{-1}; pH = 5.0; Na-clinoptilolite preliminary thermally treated at 350 °C)

Швидкість пропускання розчину, мл/хв	Сорбційна ємність, мг/г
3,0	2,95
5,0	1,79

Висока сорбційна ємність Na-форми закарпатського клиноптилоліту щодо слідових кількостей Li(I) дають підстави пропонувати цей сорбент для вилучення Li(I) з водних розчинів, а також для концентрування Li(I) на стадії підготовки вод до аналізу.

Найновіші повідомлення [15] засвідчують, що композити Клиноптилоліт-Li є ефективними сорбентами водню. Тому синтезовані нами зразки на основі закарпатського природного цеоліту, Na-клиноптилоліт-Li(I) у перспективі можуть бути досліджені на предмет сорбції газоподібного водню і використані в технологіях зеленої енергетики. Сучасним напрямом вдосконалення літієвих батарей є застосування функціональних скелетів. Серед перспективних функціональних скелетів літієвих батарей розглядають нові матеріали каркасної будови, зокрема на основі цеоліту [46]. Одержані нами зразки нової композиції Na-клиноптилоліт-Li(I) можуть стати предметом зацікавлення для фахівців у галузі гальвано-хімічних елементів.

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості Na-форми природного закарпатського клиноптилоліту щодо слідових кількостей Li (I) у динамічних умовах. Вивчено вплив pH розчину солі літію та температури попереднього прожарювання зразків Na-клиноптилоліту на сорбційну ефективність цього цеоліту. З'ясовано, що сорбція Li (I) Na-формою закарпатського клиноптилоліту відбувається головно за йонообмінним механізмом. За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; pH 5,0; температура попереднього прожарювання Na-клиноптилоліту – 350 °C; швидкість пропускання Li(I) концентрацією 0,5 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв) сорбційна ємність Na-клиноптилоліту становить 1,79 мг/г. З'ясовано, що зі зменшенням швидкості пропускання розчину Li(I) до 3 мл/хв сорбційна ємність Na-клиноптилоліту щодо Li(I) збільшується до 2,95 мг/г, що в 5,5 раза більше супроти природної форми цього цеоліту.

Здатність Na-форми закарпатського клиноптилоліту сорбувати слідові кількості іонів Li(I) із високою сорбційною ємністю дають підставу пропонувати цей сорбент для концентрування іонів Li(I) у режимі твердофазової екстракції на стадії підготовки вод до аналізу, а також для вилучення йонів цього стратегічно важливого рідкісного металу із технологічних розчинів.

1. *Languang L., Xuebing H., Jianqiu L., Jianfeng H.* et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles // J. Power Sources. 2013. Vol. 226. P. 272–288. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.060
2. *Bruce P. G., Scrosati B., Tarascon J. -M*. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries // Angew. Chem. 2008. Vol. 47. P. 2930–2946. DOI: https://doi.org/10.1002/anie.200702505
3. *Molenda J.* Lithium-ion batteries – State of art Novel phospho-olivine cathode materials // Mater. Sci.-Pol. 2006. Vol. 24. P. 61–67.
4. *Wiśniewska M., Fijałkowska G., Ostolska I.* et al. Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly(acrylic acid) // J. Cleaner Prod. 2018. Vol. 195. P. 821–830. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.287
5. *Perepelytsia O. P.* Ecochemistry and Endoecology of Elements: A Handbook on Environmental Protection: NUFT, Ekokhim. Kyiv, 2004. 736 p. (in Ukrainian).
6. *U. S. Geological Survey (USGS).* Mineral commodity summaries 2024. P. 110. DOI: https://doi.org/10.3133/mcs2024
7. *Samadiy M., Deng T.* Lithium Recovery from Water Resources by Ion Exchange and Sorption Method // J. Chem. Soc. Pak. 2021. Vol. 43, No. 04. P. 406–416. DOI: https://doi.org/10.52568/000585
8. *Swain B.* Recovery and recycling of lithium: a review // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 172. P. 388–403. DOI: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031
9. *Guo G.-C., Wang D., Wei X.-L.* First-principles study of phosphorene and graphene heterostructure as anode materials for rechargeable Li batteries // J. Phys. Chem. Lett. 2015. Vol. 6, Iss. 24. P. 1–16. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02513
10. *Meshram P., Pandey B. D., Abhilash.* Perspective of availability and sustainable recycling prospects of metals in rechargeable – A resource overview // Resour. Policy. 2019. Vol. 60. P. 9–22. DOI: https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2018.11.015
11. *Arustamian O., Tkachishin V., Kondratiuk V.* The use of lithium salts in medicine and symptoms of the poisoning with them // Emerg. Med. 2018. No. 1.88. P. 30–36 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.22141/2224-0586.1.88.2018.124966
12. *Shestopalov V. M.* Formation of mineral waters of Ukraine. Kyiv: Nauk. Dumka, 2009. 320 p. (in Ukrainian).
13. *Kavanagh L., Keohane J., Cleary J.* et al. Lithium in the Natural Waters of the South East of Ireland // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2017. Vol. 14(6). Art. 561. DOI: https://doi.org/10.3390/ijerph14060561
14. *Benson T. R., Coble M. A., Dilles J. H.* Hydrothermal enrichment of lithium in intracaldera illite-bearing claystones // Scie. Adv. Vol. 9(35). DOI: https://doi.org/10.1126/sciadv.adh8183
15. *Ergürhan O., Erdoğan B.* Effect of NH_4NO_3 pre-treatment on hydrogen adsorption properties of Na^+, K^+, Ag^+, Li^+, H^+, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Cu^{2+} and Mg^{2+} exchanged natural clinoptilolite // Int. J. Hydrogen Energy. 2025. Vol. 144. P. 200–210. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.06.054

16. *Kumar N., Singh R. K., Kumar V.* et al. Physical properties of Pr-substituted Li/Ni ferrite magnetic materials at nanometric scale for its multifunctional applications in industries/environment and their cytotoxicity, lymphocyte studies as nanomedicine // Appl. Nanosci. 2021. Vol. 11. P. 2847–2859. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-02198-4
17. *Poole C. F.* New trends in solid-phase extraction // Trends Anal. Chem. 2003. Vol. 22, No. 6. P. 362–373.
18. *Camel V.* Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc. 2003. Vol. 587. P. 1177–1233.
19. *Shevchuk L., Vasylechko V., Kalychak Ya.* Sorption of lithium ions from aqueous solutions on Transcarpathian clinoptilolite // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2025. Iss. 66. P. 137–145. DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6601.137
20. *Gualtieri A. F.* The structure of Li-phillipsite. In: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine (Eds.) / Studies in surface science and catalysis. Zeolites and Mesoporous Materials Paveliat the Dawn of the 21st Century. Elsevier Science BV, Amsterdam, 2001. Vol. 135. 8 p.
21. *Tarasevich Yu. I., Kardasheva M. V., Polyakov V. E.* Ion-exchange eguilibria on clinoptilolite // J. Water Chem. Technol. 1996. Vol. 18, No. 4. P. 346–352.
22. *Armbruster T.* Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine (Eds.) / Studies in surface science and catalysis. Zeolites and Mesoporous Materials Paveliat the Dawn of the 21st Century. Elsevier Science BV, Amsterdam, 2001. Vol. 135. P. 13–27.
23. Pat. WO2010018418A1 (Croatia). Formulation based on micronized clinoptilolite as therapeutic agent providing highly bioavailable silicon / Lelas A., Cepanac I. 12.08.2008, publ. 18.02.2010.
24. *Yang P., Armbruster T.* X-ray single-crystal structure refinement of NH_4-exchanged heulandite at 100 K // Eur. J. Mineral. Vol. 10, No. 3. P. 461–471. DOI: https://doi.org/10.1127/ejm/10/3/0461
25. *Tarasevich Y. I.* Surface Phenomena on Dispersed Materials, Kyiv: Nauk. Dumka, 2011. 390 p.
26. *Woods R.-M., Gunter M. E*. Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution // Amer. Min. 2001. Vol. 86. P. 424–430. DOI: https://doi.org/10.2138/am-2001-0405
27. *Yang P., Stolz J., Armbruster T.* et al. Na, K, Rb, and Cs exchange in heulandite single crystals: Diffusion kinetics // Amer. Min. 1997. Vol. 82. P. 517–525. https://rruff.info/uploads/AM82_517.pdf
28. *Vyviurska O., Vasylechko V., Gryshchouk G., Kalychak Ya.* et al. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions // Chem. Met. Alloys. 2012. Vol. 5. P. 136–141.
29. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kalychak Ya. M., Gladysheskii R. E.* et al. Sorption of Lead on Na-modified Transcarpathian Clinoptilolite // Acta Physica Polonica A. 2022. Vol. 141, No. 4. P. 328–332. DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.328
30. *Słota E. T., Vasylechko V. O., Yaremko Z. M.* et al. Neodymium sorption on the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite // Heliyon. 2023. Vol. 9, No. 11: e21264. DOI: https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e21264

31. *Vasylechko V., Fedorenko V.; Gromyko O., Gryshchouk G.* et al. A novel solid-phase extraction method for preconcentration of silver and antimicrobial properties of the Na-clinoptilolite-Ag composite. Mater. Today: Proc. 2021. Vol. 35. P. 548–551. DOI: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.049
32. *Vasylechko V. O., Cryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // Adsorp. Sci. Technol. 1999. Vol. 17, No. 2. P. 125–134.
33. *Tarasevich Y. I., Polyakov V. E. Penchov V. Z.* et al. Ion-exchange qualities and structural features of clinoptilolites of various deposits // J. Water Chem. Technol. 1991. Vol. 13, No. 2. P. 132–140.
34. *Tarasevich Y. I., Polyakova I. G., Polyakov V. E.* Microcalorimetric Study of the Interaction between Water and Cation-Substituted Clinoptilolites // Colloids J. 2003. Vol. 65. P. 493–499. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1025133221812
35. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpation Mordenite // Adsorp. Sci. Technol. 1996. Vol. 14, No. 5. P. 267–277. DOI: https://doi.org/10.1177/02636174960140050
36. *Thomason P. F.* Spectrophotometric Determination of Lithium // Anal. Chem. 1956. Vol. 28, Iss. 10. P. 1527–1530.
37. *Shevchuk L., Kostiv O., Vasylechko V., Kalychak Ya.* Research on the selectivity of the method for determining the breakthrough point for evaluating the adsorption properties of Transcarpathian clinoptilolite regarding Li(I) Kyiv Conference on Analytical Chemistry: Modern Trends 2024. Lviv, 16–18 October 2024. P. 101.
38. *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
39. *Kuzniatsova T., Kim Y., Shqau K.* et al. Zeta potential measurements of zeolite Y: Application in homogeneous deposition of particle coatings // Micropor. Mesopor. Mater. 2007. Vol. 103, Iss. 1–3. P. 102–107. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.01.042
40. *Słota E., Vasylechko V., Patsay I.* et al. The use of H-form clinoptilolite to preconcentrate trace amounts of Nd(III) from aqueous solution under dynamic conditions // Micropor. Mesopor. Mater. 2022. Vol. 333. Art. 111739. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111739
41. *Sak H., Vasylechko V., Gryshchouk G.* et al. Preconcentration of the cobalt using modified forms of the Transcarpathian clynoptylolite // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2020. Iss. 61(1). P. 152–164. DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6101.152
42. *Tomazović B., Ćeranic T., Sijarić G.* The properties of the NH_4-clinoptilolite // Zeolites. 1996. Vol. 16, Pt. 1. P. 301–308. DOI: https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00118-2
43. *Vasylechko V. O., Gryschouk G. V., Zakordonskiy V. P.* et al. Sorption of terbium on Transcarpatian clinoptilolite // Micropor. Mesopor. Mat. 2013. Vol. 167. P. 155–161. DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.021
44. *Tomazović B., Ćeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH_4-clinoptilolite // Zeolites. 1996. Vol. 16, Pt. 2. P. 309–312. DOI: https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00117-4
45. *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.
46. *Jin C., Sheng O., Chen M.* et al. Armed lithium metal anodes with functional skeletons // Materials Today Nano. 2021. Vol. 13. 100103. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2020.100103

SORPTION OF LITHIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON TRANSCARPATIAN Na-CLINOPTILOLITE

L. Shevchuk[1*], V. Vasylechko[1, 2]

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

[2]Lviv University of Trade and Economics,
Samchouk Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine
[*]e-mail: Liubomyr.Shevchuk@lnu.edu.ua

The sorption properties of the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite toward trace amounts of Li(I) under dynamic conditions were investigated, and it was established that this aluminosilicate can be used as a sorbent in the solid-phase extraction method. The dependences of the sorption capacity of Na-clinoptilolite on the pH of the lithium salt solution, as well as on the preliminary thermal treatment of the sorbent, were determined, indicating a cation-exchange mechanism of Li(I) sorption by the Na-form of Transcarpathian clinoptilolite. Under optimal conditions (sorbent grain size of 0.200–0.315 mm; pH 5.0; temperature of preliminary calcination of Na-clinoptilolite of 350 °C; flow rate of a Li(I) solution with a concentration of 0.5 μg/mL through the sorbent of 5 mL/min), the sorption capacity of Na-clinoptilolite was 1.79 mg/g. It was found that decreasing the flow rate of the Li(I) solution to 3 mL/min increases the sorption capacity of Na-clinoptilolite toward Li(I) to 2.95 mg/g, which is 5.5 times higher than that of the natural form of this zeolite.

Keywords: sorption, Na-clinoptilolite, solid phase extraction, lithium.

Стаття надійшла до редколегії 18.11.2025
Після доопрацювання 12.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026