ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2023. Випуск 64. С. 198–214
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2023. Issue 64. P. 198–214

УДК 543.544.6.422.546.659

КОНЦЕНТРУВАННЯ Dy(III) З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ

В. Василечко[1,2*], Г. Грищук[1], О. Ханас[1], І. Пацай[1], Я. Каличак[1], С. Багдай[1]

[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: vasylechko@ukr.net

Вивчено сорбційні властивості природного та Н-форм закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Dy(III) у динамічних умовах. Найефективнішою кислотою-модифікатором виявилась 1 М HCl. Під час пропускання розчину Dy(III) з концентрацією 1 мкг/мл через сорбент зі швидкістю 5 мл/хв у оптимальних умовах сорбційна ємність клиноптилоліту та його Н-форми становить 6,87 і 13,45 мг/г, відповідно. Досліджено вплив pH розчину та температури попередньої обробки зразків сорбентів на сорбційну ємність обох форм клиноптилоліту. Відмінності в оптимальних умовах сорбції Dy(III) та Lu(III) на природній формі клиноптилоліту дають принципову можливість розділити ці лантаноїди ітрієвої групи. Найкращими десорбентами Dy(III) є 7 М і 2,8 М HNO_3 та 1 М NaCl, підкислений до pH 2,5, які забезпечують практично повне вилучення Диспрозію з клиноптилоліту. Розроблено методику концентрування слідових кількостей Dy(III) з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції з подальшим визначенням цього рідкісноземельного елемента спектрофотометричним методом з використанням арсеназо III.

Ключові слова: сорбція, твердофазова екстракція, Н-клиноптилоліт, Диспрозій.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6401.198

1. Вступ

Диспрозій – один з найпоширеніших елементів ітрієвої групи. В земній корі його в 4,5 раза більше, ніж вольфраму. Диспрозій широко використовують як компонент магнітних сплавів з Fe, Co та Ni. Такі магніти мають високу індукцію та магнітострикцію. Цей РЗЕ застосовують як активатор у багатьох лазерних пристроях [1]. Диспрозій як мікроелемент виявлено в морській воді, зразках річкових та озерних відкладень, окремих винах [2–4]. Вміст Dy та інших РЗЕ у винах, освітлених з допомогою бентонітів, пропонують використовувати як "відбитки пальців" під час визначення автентичності угорських вин [4].

Під час аналізу різноманітних об'єктів на вміст Dy часто виникає потреба попереднього концентрування, розділення і/або відділення цього лантаноїду. Існує також проблема вилучення Dy 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 лантаноїдів щораз більше застосовують сорбенти [2, 3, 5–34]. Застосування методу твердофазової

© Василечко В., Грищук Г., Ханас О. та ін., 2023

екстракції дає змогу скоротити час пробопідготовки, зменшити кількість використовуваних токсичних органічних розчинників і спростити їхню утилізацію після аналізу. Цей метод дає можливість автоматизувати стадію пробопідготовки під час аналізу. Лантаноїди переважно концентруються на модифікованих силікагелях, активованому вугіллі, вуглецевих нановолокнах, алюміній оксиді, цирконій фосфатах, полімерних сорбентах, целюлозі, фулеренах, хітозанах.

Серед поширених сорбентів, які використовують у методі твердофазової екстракції, є цеоліти. Сорбційні властивості цеолітів у водних розчинах Dy(III) є малодослідженими. Відомі праці [35, 36], у яких вивчали композиції Dy(III)–синтетичний цеоліт. Серед природних цеолітів найпоширенішим є клиноптилоліт. Клиноптилоліт з Південно-Африканської Республіки був запропонований як сорбент для одночасного вилучення Dy разом з іншими РЗЕ зі стічних вод [37]. Проте з метою концентрування слідових кількостей Dy(III) цеоліти не використовували.

Закарпатський клиноптилоліт є ефективним сорбентом багатьох лантаноїдів. На основі цього природного цеоліту і його H- та Na-форм розроблено методики концентрування Eu(III), Tb(III), Ce(III), Sm(III), Nd(III), Gd(III), Pr(III), Yb(III), Lu(III) [14–16, 18–22, 24–26, 28–30, 32, 34] та сорбційно-люмінесцентного визначення слідових кількостей Tb(III), Eu(III), Yb(III), Ce(III) [17, 23, 27, 31, 33]. Водневі форми закарпатського клиноптилоліту суттєво відрізняються від немодифікованого клиноптилоліту сорбційними властивостями і переважно виявляють вищу сорбційну ємність стосовно іонів лантаноїдів [15, 21, 29, 32]. Найпростішим методом одержання H-форми природних цеолітів, а отже, і їхньої активації як сорбентів, є оброблення цих мінералів розчинами кислот [38, 39].

Мета нашої праці – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей диспрозію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного алюмосилікату та його H-форми як сорбентів у методі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу.

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 мг/г [40]. 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 [41].

Кислотне модифікування клиноптилоліту проводили так: зразки клиноптилоліту масою 0,6 г обробляли 20 мл розчину кислоти відповідної концентрації впродовж 24 год. Після цього старанно відмивали цеоліт від аніонів, висушували за кімнатної температури і застосовували для експерименту.

Використовували реактиви марок “о.с.ч.”, “х.ч.” та “ч.д.а.”. Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М розчині $Na_2B_4O_7$, усі інші розчини реагентів – на бідистиляті. Стандартний розчин солі Dy(III) з $C_{Dy(III)}$ = 1,0 мг/мл готували розчиненням наважки металевого диспрозію (чистота 99,9 %) в 6 М HCl. Робочі розчини Dy(III) готували розведенням стандартного. Потрібне значення pH розчинів солі Dy(III) створювали, додаючи 0,1 М розчин NaOH або HCl. Величину pH контролювали pH-метром 150 М з арґентум хлоридним електродом порівняння з точністю ± 0,05.

Сорбційні властивості клиноптилоліту та його Н-форми вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Dy(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували сорбент з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження в динамічних умовах детально описано в [42]. Момент проскакування Dy(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу диспрозію (III) із сульфарсазеном. Висока чутливість (100 нг/мл) та експресність цієї методики дали можливість визначати момент проскакування Dy(III) візуально і/або за допомогою спектрофотометра DR/4000V (HACH) при 540 нм.

Процеси десорбції іонів Dy(III) вивчали в динамічних умовах. Для цього через концентрувальний патрон, який містив сорбовані іони Dy(III), пропускали 15 мл розчину десорбенту зі швидкістю 1 мл/хв, патрон промивали 10 мл бідистильованої води. Елюат і промивну воду збирали в мірну колбу і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до 25 мл. Оскільки ефективними десорбентами Dy(III) з клиноптилоліту є розчини мінеральних кислот, то розчини, одержані під час десорбції Dy(III), містять значно більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Dy(III) на клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Dy(III) з сульфарсазеном була недостатньою під час аналізу фільтратів, отриманих за десорбції Dy(III). З огляду на це, для визначення вмісту десорбованого Dy(III) у розчині використовували фотометричну методику на основі арсеназо III [43], яка хоча й поступається за чутливістю, проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. З метою усунення впливу Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+} і Mg^{2+}, які вимиваються десорбентом з цеоліту, в систему додатково вводили сегнетову сіль, аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти. Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі DR/4000V (HACH) при 650 нм.

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

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 і висушують за кімнатної температури. 0,5–2,0 л досліджуваної води підкислюють нітратною кислотою до pH~1 і нагрівають на піщаній бані впродовж години, потім фільтрують крізь щільний паперовий фільтр "синя стрічка". До фільтрату додають розчин NaOH до pH~9,0. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 3 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Dy(III) проводять так: 15 мл 1 М розчину NaCl, підкисленого розчином HCl до pH 2,5, пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об'ємом 25,0 мл. До елюату додають 5 мл бідистильованої води, розчин перемішують і додають 1 М HCl до pH~1. Об'єм розчину в мірній колбі доводять бідистильованою водою до позначки і перемішують. Вміст Dy(III) у розчині визначають фотометричним методом з арсеназо III. Згідно з цим методом, до досліджуваного розчину (pH~1) додають 2 мл свіжоприготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти, через 2 хв

уводять 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 мл 5 % розчину калій-натрій тартрату,1 мл форміатного буферного розчину з pH 3,5, 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розбавляють бідистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і встановлюють pH 2,6 ± 0,1. Переносять розчин у мірну колбу об'ємом 50,0 мл, доводять бідистильованою водою до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при 650 нм. Як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Dy(III) (розчин "холостого" досліду). Для побудови градуювального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Dy(III) з розрахунку, щоб концентрації Dy(III) у кінцевому розчині становили 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0 мкг/мл.

3. Результати досліджень та їх обговорення

Момент проскакування Dy(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу Dy(III) з сурфарсазеном. З літературних даних відомо, що в аналогічну реакцію з сульфарсазеном вступають іони Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}. Серед наведених катіонів з клиноптилоліту можуть вимиватись лише іони Fe^{3+}. Тому з цього переліку іонів металів ми вивчили заважальний вплив іонів Fe^{3+} на фотометричне визначення Диспрозію із сульфарсазеном. Дослідження, проведені на модельних розчинах, засвідчили, що допустимий кратний вміст Fe(III) в розчинах під час визначення Dy(III) (Fe(III)/Dy(III)) становить 12,5. Водночас визначено, що концентрація Fe(III) в досліджуваних розчинах та елюатах не перевищувала 0,5 мкг/мл. Оскільки чутливість фотометричного визначення Диспрозію із сульфарсазеном становить 0,1 мкг/мл, то максимальне значення співвідношення Fe(III)/Dy(III) в таких розчинах може бути 5. Це означає, що іони Fe(III), які переходять у розчин під час сорбції Dy(III), не заважають фотометричному визначенню Диспрозію.

З'ясовано, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Dy(III) збільшується зі зменшенням розміру гранул цеоліту (табл.1), тобто зі збільшенням питомої поверхні сорбенту, що сприяє ліпшій сорбції. Такі залежності переважно є в тих випадках, коли в сумарному сорбційному процесі значна частка припадає на адсорбцію. Однак, як засвідчили наші подальші дослідження, використовувати гранули клиноптилоліту, діаметр яких є <(0,200–0,315) мм, практично неможливо, оскільки такий високодисперсний порошкоподібний сорбент у динамічних умовах чинить опір потоку досліджуваного розчину. Тому в динамічному режимі доцільно використовувати цеоліт з мінімальними розмірами гранул за умови, що дисперсність не створює надмірного опору потокові досліджуваного розчину. Як оптимальні вибрали гранули цеоліту з діаметром 0,200–0,315 мм.

Сорбційні властивості кислотно-модифікованих цеолітів залежать від природи і концентрації кислот, які використовують для модифікації [15, 21, 29, 32, 39]. Особливості процесів кислотної модифікації закарпатського клиноптилоліту описано в працях [32, 39, 44]. Для урахування впливу природи та концентрації кислоти на модифікацію цеоліту вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту, модифікованого розчинами з різною концентрацією хлоридної, нітратної та сульфатної кислот.

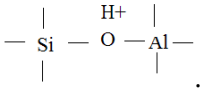
Таблиця 1

Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Dy(III) залежно від розміру зерен сорбенту (C_{Dy} = 1,0 мкг/мл; pH 9,0)

Table 1

Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite towards Dy(III) on the grain size of the sorbent particles (C_{Dy} = 1,0 μg·mL^{-1}; pH 9.0)

Діаметр зерен, мм	Сорбційна ємність, мкг/г
0,200–0,315	6 870
0,315–0,355	5 100
0,355–0,500	1 450
0,500–0,710	750

З'ясовано, що найефективніше сорбує Dy(III) кислотно-модифікований зразок, одержаний при обробці 1 М розчином HCl (рис. 1). Проте в усіх випадках найефективнішими виявились зразки клиноптилоліту, оброблені розведеними розчинами кислот (0,5–1,5 М). Під час обробки закарпатського клиноптилоліту розведеними (0,1–1,5 М) розчинами кислот відбувається іонний обмін без суттєвого деалюмінювання цеоліту і без помітного впливу на його структуру [39]. При цьому збільшується концентрація обмінних протонів і формуються мостикові гідроксильні групи типу 

.

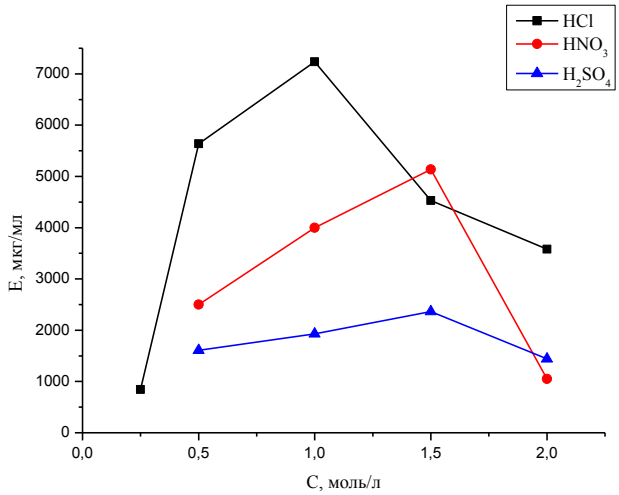


Рис. 1. Сорбційна ємність кислотно-модифікованого клиноптилоліту стосовно Dy(III) залежно від концентрації кислоти-модифікатора ($C_{Dy(III)}$ = 1,0 мкг/мл, pH 9,5)

Fig. 1. Dependence of the sorption capacity of the acid-modified clinoptilolite on the concentration of the acid-modifier ($C_{Dy(III)}$ = 1,0 μg·mL^{-1}; pH 9.5)

Поверхневі ОН-групи цеолітів найбільшою мірою відповідальні за сорбцію важких металів. Під час обробки клиноптилоліту розчинами кислот також відбувається розблокування каналів, оскільки розчиняється аморфний (не каркасний) Al_2O_3. У подальших дослідженнях використовували кислотно-модифіковані зразки клиноптилоліту, одержані його обробкою 1 М розчином HCl.

Вивчено сорбцію Dy(III) на клиноптилоліті та його Н-формі залежно від кислотності середовища (рис. 2). Потрібне значення pH розчинів солі Dy(III) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HCl.

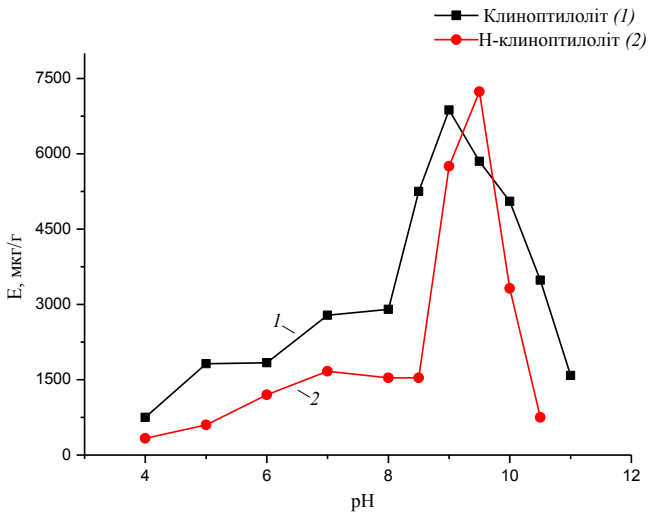


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту (*1*)
та Н-клиноптилоліту (*2*) стосовно Dy(III) від pH розчину ($C_{Dy(III)}$ = 1,0 мкг/мл)
Fig. 2. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite (*1*)
and H-clinoptilolite (*2*) towards Dy(III) on pH value of the aqueous solution
($C_{Dy(III)}$ = 1,0 μg·mL^{-1})

Відомо [14–16, 19–22, 24–26, 28–30, 32, 39, 40], що в закарпатському клиноптилоліті та його Н-формі адсорбційно-активними центрами стосовно іонів важких металів є переважно поверхневі ОН-групи. За низьких значень pH дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу майже повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності клиноптилоліту та його Н-форми стосовно іонів Dy(III) в кислих розчинах (рис. 2). За підвищення pH дисоціація поверхневих ОН-груп зростає, одночасно збільшується величина сорбції. Також за різних pH змінюються форми знаходження самого Dy(III) у водних розчинах.

Ми розрахували розподіл різних форм Dy(III) у водних розчинах у широкому діапазоні pH для загальної концентрації металу $6{,}15\cdot10^{-6}$ М (1 мкг/мл). Для розрахунків використали усереднені значення констант, знайдених за низької іонної сили розчину ($\mu<0{,}01$) [45–49] (табл. 2). Графіки розподілу різних форм Dy(III) наведено на рис. 3.

Таблиця 2

Константи рівноваг гідролізу Dy(III)

Table 2

Equilibrium constans of Dy(III) hidrolisis

Вираз константи	K_i	pK_i
$K_{11}=\frac{[DyOH^{2+}][H^+]}{[Dy^{3+}]}$	10^{-8}	8,0
$K_{12}=\frac{[Dy(OH)_2^+][H^+]^2}{[Dy^{3+}]}$	$6{,}31\cdot10^{-17}$	16,2
$K_S=[Dy^{3+}][OH^-]^3$	$1{,}3\cdot10^{-26}$	25,9

Система рівнянь, яка описує рівноваги гідролізу Dy(III), має вигляд:

$$K_{11}=\frac{[MOH^{2+}][H^+]}{[M^{3+}]}$$

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

$$C_M=[M^{3+}]+[MOH^{2+}]+[M(OH)_2^+]+[M(OH)_3]$$

$$K_S\geq[M^{3+}][OH^-]^3,$$

де M – це Dy.

У розрахунках уважали, що весь нейтральний гідроксид $Dy(OH)_3$ (якщо він узагалі утворюється) перебуває в розчині й утворення твердої фази не простежується, оскільки загальна концентрація металу у розчині дуже низька (1 мкг/мл = $6{,}15\cdot10^{-6}$ М).

Оскільки наперед не відомо, чи утворюватиметься $M(OH)_3$, то розв'язок рівноважної системи відбувався в два етапи. Спершу припускалось, що для заданого pH умова утворення $M(OH)_3$ не виконується, тобто стан системи розраховували, припускаючи, що $[M(OH)_3]=0$ шляхом розв'язку такої системи рівнянь:

$$K_{11}=\frac{[MOH^{2+}][H^+]}{[M^{3+}]}$$

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

$$C_M=[M^{3+}]+[MOH^{2+}]+[M(OH)_2^+].$$

Вирази для $[MOH^{2+}]$ та $[M(OH)_2^+]$ підставляємо у третє рівняння:

$$C_M=[M^{3+}]+\frac{K_{11}[M^{3+}]}{[H^+]}+\frac{K_{12}[M^{3+}]}{[H^+]^2}.$$

Це рівняння з одним невідомим $[M^{3+}]$, значення якого розраховують так:

$$[M^{3+}]=\frac{C_M}{1+\frac{K_{11}}{[H^+]}+\frac{K_{12}}{[H^+]^2}}\cdot$$

Далі перевіряють умову утворення нейтрального гідроксиду. Якщо ця умова виконується ($[M^{3+}]\cdot[OH^-]^3 \geq K_S$), то $[M^{3+}]$ шукали за системою рівнянь, що передбачає утворення нейтрального гідроксиду:

$$K_{11} = \frac{[MOH^{2+}][H^+]}{[M^{3+}]}$$

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

$$C_M = [M^{3+}] + [MOH^{2+}] + [M(OH)_2^+] + [M(OH)_3]$$

$$K_S = [M^{3+}][OH^-]^3 .$$

У цьому випадку $[M^{3+}]$ знаходять з останнього рівняння:

$$[M^{3+}] = \frac{K_S}{[OH^-]^3} .$$

За знайденим значенням $[M^{3+}]$ знаходять концентрації інших форм:

$$[MOH^{2+}] = \frac{K_{11}[M^{3+}]}{[H^+]} \qquad [M(OH)_2^+] = \frac{K_{12}[M^{3+}]}{[H^+]^2} .$$

Якщо умова утворення нейтрального гідроксиду виконувалась, то його концентрацію знаходять так:

$$[M(OH)_3] = C_M - [M^{3+}] - [MOH^{2+}] - [M(OH)_2^+] .$$

Графіки розподілу різних форм Dy(III) наведено на рис. 3. Різкий злам на кривих простежується після pH 7,12, що зумовлено появою нейтрального гідроксиду $Dy(OH)_3$.

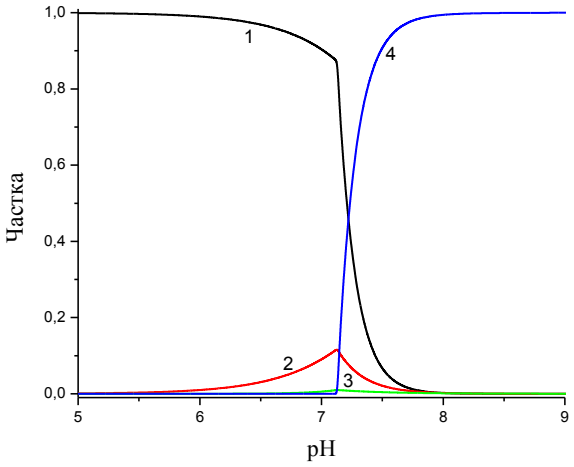


Рис. 3. Розподіл форм Dy(III) за різних pH (*1* – Dy^{3+}; *2* – $DyOH^{2+}$; *3* – $Dy(OH)_2^+$; *4* – $Dy(OH)_3$)
Fig. 3. Dependence of the Dy(III) species fractions on pH (*1* – Dy^{3+}; *2* – $DyOH^{2+}$; *3* – $Dy(OH)_2^+$; *4* – $Dy(OH)_3$)

На підставі проведених розрахунків можна зробити такі висновки:

- до pH 6 практично весь метал існує у вигляді форми Dy^{3+};
- частка форми Dy^{3+} поступово зменшується на ділянці до pH 7,12.
- Подальше підвищення pH різко зменшує частку Dy^{3+} і вже при pH 7,77 на неї припадає всього 1 % від усього металу в розчині;
- форма $DyOH^{2+}$ існує в межах pH 5,08–8,13 з різким максимумом при pH 7,13 (11,6 % від усього металу в розчині);
- форма $Dy(OH)_2^+$ існує в межах pH 6,11–9,12 з різким максимумом при pH 7,13. Загалом її утворено дуже мало (в максимумі 0,99 % від усього металу в розчині);
- утворення нейтральної форми $Dy(OH)_3$ починається з pH 7,13. Її частка різко зростає в межах pH 7,13–7,89. При pH 7,9 на неї припадає 99 %, а при pH 8,4 99,9 % від усього металу в розчині.

Характер кривих залежності сорбційної ємності клиноптилоліту та його H-форми від pH розчину Dy(III) є практично однаковий. Відмінність полягає лише в тому, що максимум сорбції Dy(III) для H-клиноптилоліту, порівняно із немодифікованим цеолітом, зміщений від pH 9,0 до pH 9,5 (рис. 2). За низької загальної концентрації Dy(III), яка є сумірною з концентрацією його в розчинах, у яких досліджували сорбційні властивості цеолітних зразків, у розчинах з pH 9,0–9,5 Dy(III) є у формі $Dy(OH)_3$ (рис. 3). Отже, сорбція Dy(III) на клиноптилоліті та його H-формі відбувається, головно, шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду Dy(III) на цеолітній поверхні. У більш лужних розчинах імовірно утворюватимуться аніонні комплекси, зокрема $Dy(OH)_4^-$, які, як відомо, практично не сорбуються на цеолітах. Тому при pH 11 сорбція Dy(III) на клиноптилоліті є мінімальною (рис. 2). Відомо [30], що інший представник ітрієвої групи – Lu(III) – ефективно сорбується зразками закарпатського клиноптилоліту з розчинів при pH 11. Це дає принципову можливість розділяти ці два лантаноїди ітрієвої групи.

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту та його H-форми стосовно важких металів сильно залежать від їхньої попередньої термічної обробки [14–16, 19–22, 24–26, 28–30, 32, 39, 40]. Тому промиті дистильованою водою зразки клиноптилоліту та його H-форми нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год і після охолодження в ексикаторі визначали сорбційну ємність стосовно Dy(III).

Одержані результати зображено на рис. 4.

Характер кривих залежності для природної та H-форми клиноптилоліту є складним та суттєво різним. Для природної форми клиноптилоліту простежується значне зменшення сорбційної ємності в низькотемпературній області (50 ºC) та чіткий максимум за температури 350 ºC, хоча максимальну сорбційну ємність (6 870 мкг/г) проявляють непрожарені зразки цеоліту. На кривій залежності для H-клиноптилоліту простежується чіткий максимум за температури 50 ºC, невеликий максимум за температури 150 ºC і плато в інтервалі температур 450–550 ºC. Значення сорбційної ємності для зразків H-клиноптилоліту, попередньо прогрітих при 50 ºC, становить 13 540 мкг/мл. Ці залежності певною мірою зумовлені процесами термодесорбції цеолітної води, які відбуваються постадійно [50], а також частковими структурними змінами природної та H-форми клиноптилоліту, які відбуваються під час прожарювання зразків [39, 44, 51, 52].

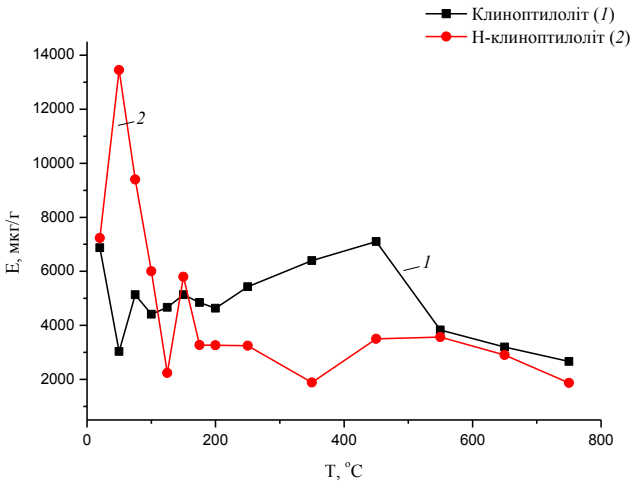


Рис. 4. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту (*1*) та Н-клиноптилоліту (*2*) стосовно Dy(III) від температури попередньої обробки сорбенту ($C_{Dy(III)}$ = 1,0 мкг/мл, pH 9,0 – для клиноптилоліту; pH 9,5 – для Н-клиноптилоліту)
Fig. 4. Dependence of the sorption capacity of clinoptilolite (*1*) and H-clinoptilolite (*2*) towards Dy(III) on thermal treatment ($C_{Dy(III)}$ = 1,0 μg·mL^{-1}; pH 9.0 (clinoptilolite); pH 9.5 (H-clinoptilolite))

Незайнята катіонами велика частина порожнин у кристалічній ґратці природних цеолітів заповнена молекулами води. Вміст води коливається в певних межах залежно від характеру обмінних катіонів та умов кристалізації. У звичайних умовах молекули води заповнюють весь вільний об’єм каналів і порожнин цеолітної структури. Вода є характерною складовою природних цеолітів та їх модифікованих форм і впливає на сорбційні властивості цих алюмосилікатів. Оскільки природна та Н-форма закарпатського клиноптилоліту мають різні параметри пористої структури і, відповідно, різні кінетико-активаційні параметри термодесорбції води [44, 50], то очевидно, що сорбційна ефективність попередньо прожарених зразків цих цеолітних форм не може бути однаковою.

Як бачимо з рис. 4, попереднє прогрівання природної форми клиноптилоліту до 50 ºС призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Dy(III). Згідно із [50], в такій низькотемпературній області відбувається перша стадія термодесорбції води з поверхні клиноптилоліту, яка характеризується низьким енергетичним бар’єром, величина якого не залежить від природи поверхні. Водночас відомо, що під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів. Оскільки природна форма клиноптилоліту містить великі за розміром обмінні катіони, то, можливо, таке блокування каналів призводить до послаблення сорбційних властивостей цього цеоліту стосовно великих гідроксокомплексів Dy(III). Зразки Н-клиноптилоліту в обмінному комплексі містять переважно невликі за розміром катіони H^+ [39], зміщення яких під час нагрівання зразків практично не впливає на переріз каналів, а видалення поверхневої плівки

рідкої води в низькотемпературній області, ймовірно, сприяє сорбції Dy(III) на кислотно-модифікованому клиноптилоліті.

Для природної форми клиноптилоліту найбільше значення питомої поверхні мають зразки, які прожарені за температури 350 ºС [19]. Оскільки в сорбційному процесі Dy(III) на клиноптилоліті основна частка припадає на адсорбцію гідролізованих розчинних нейтральних форм $Dy(OH)_3$, то очевидно, що зразки цього цеоліту, одержані під час прожарювання за температури 350 ºС, будуть сорбційно ефективними (див. рис. 4).

З рис. 4 також бачимо, що на кривих залежності для обох форм клиноптилоліту простежуються невеликі максимуми за температури 150 ºС, яка є в інтервалі 100–180 ºС, за якого відбувається друга стадія термодесорбції води з поверхні клиноптилоліту. Цей температурний інтервал пов'язаний з виділенням капілярно-зв'язаної води з мезопор і капілярів. Маса води, яка видаляється на цій стадії, становить 73–75 % від загальної маси зв'язаної цеолітом води. В цьому температурному інтервалі частково видаляється фізично адсорбована на адсорбційних центрах цеоліту лігандна вода [50]. Такі процеси зазвичай сприяють збільшенню сорбційної ємності клиноптилоліту, прожареному в цьому інтервалі температур.

Незначне підвищення сорбційної ефективності для зразків Н-клиноптилоліту, прожарених у високотемпературній області 450–550 ºС (рис. 4), ймовірно пов'язано із утворенням на місці тетраедричних алюмокиснєвих вакансій, які з'являються під час часткової аморфізації клиноптилоліту, силоксанових зав'язків (Si–O–Si) [52], які також сприяють сорбції важких металів. Зменшення сорбційних властивостей обох форм клиноптилоліту за вищих температур, на нашу думку, пов'язане із процесами глибинного дегідроксилювання цеоліту та його аморфізацією, як показано в [39].

Важливим етапом роботи був пошук ефективних десорбентів сконцентрованого Dy(III) на клиноптилоліті. З цією метою апробовано розчини мінеральних кислот (HNO_3, H_2SO_4, HCl) та розчин NaCl, підкислений до pH 2,5. Результати десорбції (табл. 3) свідчать про те, що найкращими десорбентами Диспрозію є розчини нітратної кислоти та підкисленого натрій хлориду. Практично повне вилучення Dy з клиноптилоліту досягають за використання 7 М і 2,8 М розчинів HNO_3 та 1 М розчину NaCl, підкисленого до pH 2,5.

Досліджено вплив поширених іонів вод на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Dy(III) (табл. 4). З'ясовано, що сорбція слідових кількостей Dy(III) на клиноптилоліті відбувається на фоні основних компонентів вод.

Таблиця 3

Ефективність десорбції Dy(III) з клиноптилоліту

Table 3

Desorption effectiveness of Dy(III) from clinoptilolite

Десорбент	Десорбція, %
7 М HNO_3	100
2,8 М HNO_3	99,8
6 М HCl	89
2,4 М HCl	93
1 М H_2SO_4	80
1 М NaCl (підкислений HCl до pH 2,5)	97

Таблиця 4

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

Table 4

Influence of some ions on the maximum sorption capacity of clinoptilolite towards Dy(III) ($C_{Dy(III)}$ = 1 μg·mL^{-1})

Іон	Допустиме співвідношення $C_{(іон)}/C_{Dy(III)}$
Na^+	30
K^+	50
NH^+_4	10
Mg^{2+}	8
Ca^{2+}	10

Отже, під час пропускання розчину Dy(III) з концентрацією 1 мкг/мл через сорбент зі швидкістю 5 мл/хв оптимальні умови сорбції Dy(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту такі: pH – 9,0; діаметр зерен цеоліту – 0,200–0,315 мм. Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту в цих умовах стосовно Dy(III) становить 6 870 мкг/г.

Під час пропускання розчину Dy(III) з концентрацією 1 мкг/мл через сорбент зі швидкістю 5 мл/хв оптимальні умови сорбції Dy(III) на H-формі клиноптилоліту такі: модифікатор цеоліту – 1 М розчин хлоридної кислоти; температура попередньої термічної обробки H-клиноптилоліту – 50 ºС; діаметр зерен кислотно-модифікованого цеоліту – 0,200–0,315 мм; pH – 9,5. Максимальна сорбційна ємність H-клиноптилоліту в цих умовах стосовно Dy(III) становить 13 450 мкг/г.

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

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Dy(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням спектрофотометричним методом. Процедуру виконання методики детально описано в розділі 2 “Матеріали та методика експерименту”. Методику концентрування Dy(III) апробовано під час аналізу водопровідної води з додатковим уведенням іонів Dy(III). Результати аналізу наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Результати визначення Диспрозію у водопровідній воді, а також у воді з додатковим уведенням Dy(III) (n = 3; P = 0,95)

Table 5

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

Уведено Dy(III), мкг/мл	Знайдено Dy(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	0,98	0,96	0,97	0,97	0,01	0,02	0,97±0,02
0,50	0,49	0,52	0,48	0,50	0,02	0,05	0,50±0,05
0,10	0,12	0,082	0,085	0,096	0,003	0,07	0,096±0,07

4. Висновки

Досліджено сорбційні властивості природної та Н-форм закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Dy(III) у динамічних умовах. Під час одержання зразків Н-клиноптилоліту найефективнішою кислотою-модифікатором виявилася 1 М HCl. Під час пропускання розчину Dy(III) з концентрацією 1 мкг/мл через сорбент зі швидкістю 5 мл/хв оптимальні умови сорбції для природної форми клиноптилоліту є такі: pH – 9,0; діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм. Максимальне значення сорбційної ємності природної форми клиноптилоліту стосовно Dy(III) становить 6 870 мкг/г. Оптимальні умови сорбції для Н-клиноптилоліту є такі: температура попередньої термічної обробки кислотно модифікованого цеоліту – 50 ºС; діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; pH – 9,5. Максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту в цих умовах стосовно Dy(III) становить 13 450 мкг/мл.

Ефективними десорбентами Диспрозію з клиноптилоліту є розчини 7 М і 2,8 М HNO_3 та 1 М розчин NaCl, підкислений до pH 2,5. За допомогою цих елюентів можна десорбувати 97–100 % Диспрозію, що сконцентрований на клиноптилоліті.

Відмінності в оптимальних умовах сорбції Dy(III) та Lu(III) на природній формі клиноптилоліту дають принципову можливість розділити ці лантаноїди ітрієвої групи.

Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Dy(III) у режимі твердофазової екстракції з використанням клиноптилоліту під час спектрофотометричного аналізу вод. Результати аналізу засвідчують ефективність запропонованої методики концентрування Dy(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу водопровідної води, оскільки її макрокомпоненти практично не впливають на повноту вилучення слідових кількостей Диспрозію, який уведено до води.

1. *Perepelytsia O. P.* Ecochemistry and endoecology of elements: Environmental protection guide. Kyiv : NUHT, Ecohim, 2004 (in Ukrainian).
2. *Kumar S. A., Pandey S. P., Shenoy N. S., Kumar S. D.* Matrix separation and preconcentration of rare earth elements from seawater by poly hydroxamic acid cartridge followed by determination using ICP–MS // Desalination. 2011. Vol. 281. P. 49–54. DOI: https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.039
3. *Yan P. He M., Chen B., Hu B.* Fast preconcentrationof trace rare earth elements from environmental samples bydi(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2017. Vol. 136. P. 73–80. DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.08.011
4. *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
5. *Rahman M. L., Sarjadi M. S., Arshad S. E.* et al. Kenaf cellulose-based poly(amidoxime) ligand for adsorption of rare earth ions // Rare Met. 2019. No. 8. P. 259–269. DOI: https://doi.org/10.1007/s12598-018-1061-7

6. *Wagar F., Jan S., Mohammad B.* et al. Preconcentration of rare earth elements in seawater with chelating resin having fluorinated beta-diketone immjbilized on styrene divinyl benzene for their determination by ICP-OES // J. Chin. Chem Soc. 2009. Vol. 56, No. 2. P. 335–340. DOI: https://doi.org/10.1002/jccs.200900049
7. *Zhu Y., Umemura T., Haraguchi H.* et al. Determination of REEs in seawater by ICP–MS after on-line preconcentration using a syringe-driven chelating column // Talanta. 2009. Vol. 78, No. 3. P. 891–895. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.12.072
8. *Fu Q., Yang L., Wang Q.* On-line preconcentration with a novel alkyl phosphinic acid extraction resin coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of trace rare earth elements in seawater // Talanta. 2007. Vol. 72, No. 4. P. 1248–1254. DOI: https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.015
9. *Wang Z. H., Yan X. P., Wang Z. P.* et al. Flow injection on-line solid phase extraction coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of (ultra) trace rare earth dements in environmental materials using maleic acid grafted polytetrafluoroethyne fibers as sorbent // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2006. Vol. 17, No. 9. P. 1258–1264. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jasms.2006.05.011
10. *Zhu Y., Wang W., Zheng Y.* et al. Rapid enrichment of rare-earth metals by carboxymethyl cellulose – based open – cellular hydrogel adsorbent from $HIPE_S$ template // Carbohy. Polym. 2016. Vol. 140. P. 51–58. DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.003
11. *Feiping Zhao, Eveliina Repo, Yong Meng* et al. An EDTA – cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater // J. Coll. Inter. Sci. 2016. Vol. 465. P. 215–224. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.069
12. *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
13. *Hu B., He M., Chen B., Jiang Z.* Separation/Preconcentration Techniques for Rare Eearth Elements Analysis // Phys. Sci. Rev. 2016. Vol. 1, No. 10:20160056 (41 p.) DOI: http://doi.org/10.1515/psr-2016-0056
14. *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).
15. *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).
16. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Mel'nyk A., Kalychak Ya.* Preconcentration and determination of cerium using Transcarpathian clinoptilolite // Nauk. Zapysky NaUKMA Khim Nauky Technol. 2011. Vol. 118. P. 10–16 (in Ukrainian).
17. *Vasylechko V., Gryshchouk G., Kalychak Ya.* et al. Pat. 74229 (Ukraine). A method for luminescent determination of terbium. 25.10.2012. Bl. No. 20 (in Ukrainian).
18. *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, No. 3/4. P. 136–141.
19. *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.

20. *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.
21. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., 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. P. 192–202 (in Ukrainian).
22. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Viter M., Kalychak Ya.* Preconcentration of the Sm(III) on Transcarpathian clinoptilolite // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2016. Vol. 57. P. 232–241 (in Ukrainian).
23. *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.
24. *Vasylechko V. O., Stechynska E. T., Stashkiv O. D.* et al. Sorption of Neodymium and Gadolinium on Transcarpathian Clinoptilolite // Acta Physica Polonica A. 2018. Vol. 133, No. 4. P. 794–797. DOI: https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.794
25. *Stashkiv O. D., Vasylechko V. O., Patsay I. O.* et al. Preconcentration of the Gd(III) on Transcarpathian clinoptilolite // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2018. Vol. 59, Pt. 1. P. 196–209 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.5901.196
26. *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, No. 1 : 27 (10 p.).
DOI: https://doi.org/10.3390/colloids3010027
27. *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
28. *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
29. *Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite // Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2019. No. 6. P. 197–204. DOI: http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-197-204
30. *Stechynska E., 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: http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2019.5233
31. *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
32. *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 // Microporous Mesoporous Mater. 2022. Vol. 333: 111739 (9 p.). DOI: https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111739
33. *Vasylechko V. O., Sak H. P., Gryshchouk G. V.* et al. Sorption-luminescence method for determination of ceium using Transcarpathian clinoptilolite // Appl. Nanosci. 2022. Vol. 12, No. 3. P. 543–551. DOI: https://doi.org/10.1007/s13204-021-01719-5

34. *Stashkiv O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* et al. Sorption of Yb(III) from aqueous solution on Na-clinoptilolite // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2022. Vol. 63. P. 181–193 (in Ukrainian). DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6301.181
35. *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.
36. *Majdan M., Gładysz-Płaska A., Pikus S.* et al. Tetrad effect in the distribution constans of the lanthanides in their adsorption on the Zeolite A // J. Mol. Struct. 2004. Vol. 702. P. 95–102.
37. *Mosai A. K., Tutu H.* Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study // Miner. Eng. 2021. Vol. 161: 106740 (13 p.). DOI: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740
38. *Silva M., Lecus F., Lin Y., Corrao J.* Tailoring Natural Zeolites by Acid Treatments // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2019. Vol. 7. P. 26–37. DOI: https://doi.org/10.4236/msce.2019.72003
39. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of cadmium on asid-modified Transcarpath ian clinoptilolite // Micropor. Mezopor. Mat. 2003. Vol. 60. P. 183–196.
40. *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.
41. *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).
42. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpation Mordenite // Adsorp. Sci. and Technol. 1996. Vol. 14, No. 5. P. 267–277.
43. *Marchenko Z.* Photometric determination of elements. Moscow : Mir, 1971 (in russian).
44. *Sydorchuk V., Vasylechko V., Khyzhun O.* et al. Effect of high-energy milling on the structure, some physicochemical and photocatalytic properties of clinoptilolite // Appl. Catal. A Gen. 2021. Vol. 610. 117930 (10 p.).
DOI: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117930
45. *Ronnback P., Astrom M., Gustafsson J.-P.* Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden // Applied Geochemistry. 2008. Vol. 23, No. 7. P. 1862–1880. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.008
46. *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).
47. *Nazarenko V. A., Antonovich V. P., N'evskaya Ye. M.* Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. Atomizdat. Moscow, 1979 (in russian).
48. *Baes C. F., Mesmer R. E.* The Hydrolysis of Cations. New York; London; Sydney; Toronto, 1976.
49. *Aksel'rud N. V.* Basic chlorides and hydroxides of elements of the subgroup of scandium and lanthanides // Uspekhi khim. 1963. Vol. 32, No. 6. S. 800–822. (in russian).

50. *Zakordonskiy V., Vasylechko V., Staszczuk P., Gryshchouk G.* Water thermodesorbtion and adsorbtion properties of the Transcarpathian zeolites // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. 2004. Vol. 44. P. 247–256 (in Ukrainian).
51. *Tomazović B., Ćeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH4-clinoptilolite. Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 301–308.
52. *Tomazović B., Ćeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH4-clinoptilolite. Part 2 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 309–312.

PRECONCENTRATION OF THE Dy(III) USING TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE

V. Vasylechko[1,2*], G. Gryshchouk[1], O. Khanas[1], I. Patsay[1], Ya. Kalychak[1], S. Bagday[1]

[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
e-mail: vasylechko@ukr.net

The sorption properties of natural and H-forms of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Dy(III) under dynamic conditions were studied. Acid modified samples of clinoptilolite were obtained by treating this zeolite with solutions of different concentrations of nitric, chloride and sulfuric acid. The most effective acid modifier was 1 M HCl. The effect of solution pH and pre-treatment temperature of sorbent samples on the sorption capacity of natural and H-forms of clinoptilolite was investigated.

It is established that the highest sorption capacity both forms of clinoptilolite occurs from low alkaline solution. The calculation of the distribution of different forms of Dy(III) in aqueous solutions depending on pH. The sorption of Dy(III) is carried out mainly by means of the adsorption of soluble hydrolyzed forms of Dy(III) on the zeolite surface.

The sorption capacity of natural clinoptilolite under optimal conditions (diameter grains of sorbent – 0.200–0.315 mm; pH – 9.0; flow rate of the solution of Dy(III) with the concentration of 1.0 $\mu g \cdot mL^{-1}$ through the sorbent – 5 $mL \cdot min^{-1}$) is 6.87 $mg \cdot g^{-1}$. The sorption capacity of H-clinoptilolite under optimal conditions (diameter grains of sorbent – 0.200–0.315 mm; pH – 9.5; temperature of preliminary thermal treatment – 50 ºC; flow rate of the solution of Dy(III) with the concentration of 1.0 $\mu g \cdot mL^{-1}$ through the sorbent – 5 $mL \cdot min^{-1}$) is 13.45 $mg \cdot g^{-1}$. Differences in the optimal conditions of Dy(III) and Lu(III) sorption on the natural form of clinoptilolite provide a fundamental opportunity to separate these lanthanides of the yttrium group.

The influence of the most common waters ions on the preconcentration of Dy(III) on Transcarpathian clinoptilolite has been established. The effective Dy(III) desorbents from clinoptilolite are 7 M and 2.8 M HNO_3 solutions and 1 M NaCl solution acidified to pH 2.5. These eluents desorb 97–100 % of Dysprosium concentrated on clinoptilolite. The solid-phase extraction procedure with natural Transcarpathian clinoptilolite has been proposed for the precontracentration of trace amounts of Dy(III) ions from aqueous solutions for a final spectrophotometric determination using arsenazo III.

Keywords: sorption, solid phase extraction, clinoptilolite, H-clinoptilolite, dysprosium.

Стаття надійшла до редколегії 01.11.2022
Прийнята до друку 17.05.2023