

УДК 543.544.6.422.546.659

КОНЦЕНТРУВАННЯ Sm(III) НА ЗАКАРПАТСЬКОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ

В. Василечко^{1,2}, Г. Гришук¹, М. Вітер¹, Я. Каличак¹

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

²Львівська комерційна академія,
вул. Самчука, 9, 79011 Львів, Україна

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Sm(III) у динамічних умовах. З'ясовано, що цей РЗЕ найефективніше сорбується зі слабколужних розчинів (рН 9,5). За оптимальних умов (діаметр зерен сорбенту – 0,200–0,315 мм; рН 9,5; температура попереднього прожарювання клиноптилоліту ~ 350 °С; швидкість пропускання розчину солі Sm(III) з концентрацією 1,0 мг/мл через сорбент – 5 мл/хв) сорбційна ємність клиноптилоліту становить 12,7 мг/г. Досліджено вплив поширених іонів вод на концентрування Sm(III) закарпатським клиноптилолітом. Виявлено, що сорбція слідових кількостей Sm(III) на цьому природному сорбенті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод. Найліпшими десорбентами Sm(III) є розчини мінеральних кислот. За допомогою таких розчинів можна десорбувати практично весь Самарій, сконцентрований на цеоліті. Запропонований метод концентрування слідових кількостей Sm(III) в режимі твердофазової екстракції на стадії підготовки проб води до аналізу з подальшим визначенням цього РЗЕ фотометричним методом з використанням арсеназо III.

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

Самарій, як ізоморфна домішка, входить у кристалічну ґратку низки мінералів, зокрема моноциту, бастнезиту, самарскіту. Незважаючи на низький вміст цього РЗЕ в мінералах, Самарій та його сполуки широко використовують в електроніці, у ядерній техніці під час виготовлення захисних матеріалів у ракетобудуванні, для одержання постійних магнітів, каталізаторів, кераміки, спеціального скла, яке здатне люмінесцювати та поглинати ІЧ-промені [1, 2]. Самарій як мікроелемент виявлений в окремих винах. Вміст Sm та інших РЗЕ у винах, освітлених за допомогою бентонітів, пропонують використовувати як “відбитки пальців” у разі з’ясування автентичності угорських вин [3].

Під час аналізу різноманітних об’єктів на вміст лантанодів, зокрема Sm, щораз більше використовують метод твердофазової екстракції [4]. Тому пошук ефективних сорбентів слідових кількостей Sm є актуальним.

Відомо, що такі алюмосилікати, як глини (монтморилоніт, гекторит) [5], синтетичні цеоліти (Y Zeolites, Zeolite A, Zeolite X, mordenite) [6–9], сорбують Sm(III) з водних розчинів. Сорбційні властивості природних цеолітів стосовно цього РЗЕ в літературі не описані. Водночас ці природні алюмосилікати використовують як сорбенти в методі твердофазової екстракції під час концентрування та визначення інших рідкісних і розсіяних елементів, зокрема Tb [10–15], Eu [16, 17], La [18], Nd [18], Ce [19], Sc [20–22].

Наша мета – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Самарію у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного сорбенту в методі твердофазової екстракції.

Клиноптилоліт з родовища с. Сокирниця Закарпатської обл. містить 85–90 % (масової частки) основного компонента. Його питома поверхня, визначена за водою, становить $59 \text{ м}^2/\text{г}$ [23]. Формула закарпатського клиноптилоліту в оксидному варіанті (масова частка) має такий вигляд: $\text{SiO}_2 - 67,29$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 12,32$; $\text{TiO}_2 - 0,26$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 1,26$; $\text{FeO} - 0,25$; $\text{MgO} - 0,99$; $\text{CaO} - 3,01$; $\text{Na}_2\text{O} - 0,66$; $\text{K}_2\text{O} - 2,76$; $\text{H}_2\text{O} - 10,90$ [24].

Використовували реактиви марок о.с.ч., х.ч. і ч.д.а. Розчин $0,05 \%$ сульфарсазену готували на $0,05 \text{ М}$ водному розчині $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, усі інші розчини реагентів – на бідистилляті. Стандартний розчин Sm(III) готували з металевого самарію (чистота – $99,9 \%$), який розчиняли в розчині HNO_3 (1:1).

Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичної помпи розчин солі Sm(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул $0,200\text{--}0,315 \text{ мм}$. Метод дослідження в динамічних умовах детально описано у [25]. Момент проскакування самарію(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу самарію(III) з сульфарсазеном. Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого до оранжевого, починаючи з концентрації йонів самарію (III) 100 нг/мл . Це дало змогу визначити момент проскакування Sm(III) візуально і/або за допомогою фотометра КФК–2 при 540 нм , $l = 2 \text{ см}$.

Вивчено сорбцію самарію (III) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення рН розчинів солі самарію створювали, додаючи розведені розчини NaOH або HNO_3 . Одержані дані засвідчують, що Sm(III) найефективніше сорбується зі слабколужних розчинів. На кривій цієї залежності простежується чіткий максимум при рН 9,5.

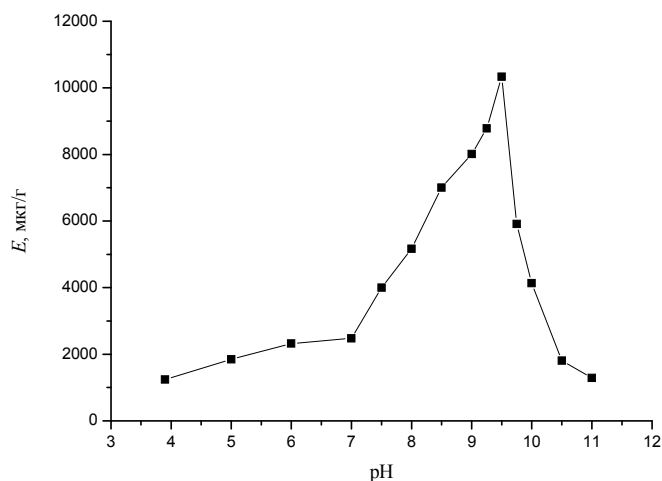


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчину ($V = 5,0 \text{ мл/хв}$; $C_{\text{Sm(III)}} = 1,0 \text{ мкг/мл}$).

У середовищі 10^{-4} М боратного буферного розчину (рН 9,5) сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Sm(III) зменшується в чотири рази. Зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту в разі використання боратного буферного розчину, імовірно, зумовлене значним збільшенням концентрації Na^+ у розчині. Раніше [16, 11] ми з'ясували, що максимальна сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту стосовно Eu(III) і Tb(III) виявляється при рН 9,0 і 8,25, відповідно. Очевидно, що, як і у випадку Tb(III) [11] та Eu(III) [16], клиноптилоліт ефективно сорбує катіонні та нейтральні аквагідросокомплекси Sm(III), зокрема $[\text{Sm}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$, $[\text{Sm}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$, $[\text{Sm}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$. Автори [5] довели, що інші алюмосилікати-глини також найліпше сорбують гідролізовані форми Sm(III). Оскільки в ряді Sm^{3+} – Eu^{3+} – Tb^{3+} іонний радіус зменшується, то утворення таких гідролізованих розчинних форм Sm^{3+} порівняно з Eu^{3+} , а тим паче з Tb^{3+} , відбувається за дещо вищих значень рН. Очевидно, що у більш лужних розчинах переважатимуть аніонні комплекси Sm(III), які, як відомо, практично не сорбуються на цеолітах.

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно лантанодів дуже залежать від його попереднього термічного оброблення [11, 16, 19]. Тому зразки клиноптилоліту нагрівали за різних температур упродовж 2,5 год і після охолодження в ексикаторі визначали їхню сорбційну ємність стосовно Sm(III). Одержані результати зображено на рис. 2, з якого бачимо, що попереднє прожарювання природної форми клиноптилоліту до 125°C призводить до значного зниження сорбційної ємності його стосовно Sm(III).

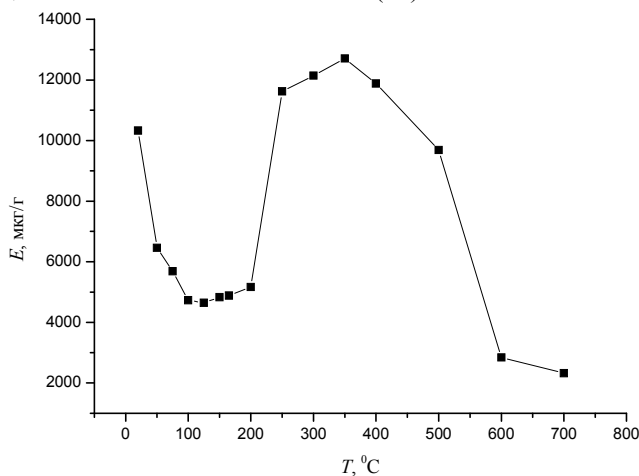
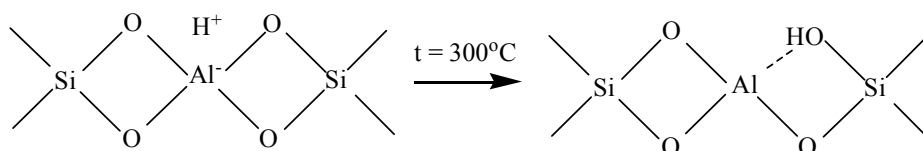


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від температури попередньої обробки (рН 9,5; $V = 5,0$ мл/хв; $C_{\text{Sm(III)}} = 1,0$ мкг/мл).

Цікаво, що подібна залежність в низькотемпературній ділянці простежується під час сорбції Tb(III) [11], Eu(III) [16] та Ce(III) [19] закарпатським клиноптилолітом. За таких температур у закарпатському клиноптилоліті відбувається видалення (випаровування) поверхневої плівки рідкої води [26]. Це зовнішньодифузійна ділянка процесу термодесорбції. У цій області видаляється лише незначна частка вологи,

пов'язано з цеолітом, – у межах 1–2 %. Імовірно, що саме ці процеси призводять до зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно гідролізованих форм лантанодів. В інтервалі температур 200–350 °C спостерігають стрімке зростання сорбційної ємності цеоліту стосовно Sm(III). Відомо [27], що в гідратованому цеоліті молекули води за допомогою водневих зв'язків можуть утворювати циклічні гексамери, які стабілізовані водневими зв'язками до атомів Оксигену цеолітного каркаса. Тому в такому стані молекули води не містять вільних OH-груп. Зрозуміло, що такі циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих катіонних аква- та гідроксокомплексів металів. За температури ≥ 200 °C під час початку десорбції лігандної води відбувається часткове руйнування водневих зв'язків, а отже, руйнування циклічного гексамеру, тому з'являються вільні OH-групи тієї частини молекул води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з цеолітним каркасом [27]. Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі OH-групи, то, очевидно, різке збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клиноптилоліту, прожарених у температурному інтервалі 200–350 °C, пов'язане зі збільшенням поверхневих OH-груп молекул води, а також поверхневих силанольних груп (Si–OH), які, згідно з [28], утворюються за схемою



Раніше [11] ми виявили, що найбільшу ефективну питому поверхню мають зразки клиноптилоліту, піддані попередній термічній обробці за температури 350 °C. Очевидно, що, як і у випадку Tb(III) [11] та Eu(III) [16], це є однією з причин максимальної сорбційної ємності цих зразків цеоліту стосовно Sm(III). Зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту за температур >350 °C ми пов'язуємо з процесами аморфізації цеоліту. У [29] доведено, що саме за таких температур починає аморфізуватись природна форма закарпатського клиноптилоліту. Різке зменшення сорбційних властивостей клиноптилоліту за температур >500 °C, на нашу думку, можна пояснити також процесами глибинного дегідроксилювання поверхні, як наведено в [29].

Незважаючи на загальну подібність характеру зміни залежностей сорбційної ємності зразків клиноптилоліту стосовно Tb(III) [11], Eu(III) [16] та Sm(III) (рис. 2) від температури попереднього прожарювання цеоліту, можна вибрати умови для ефективного розділення Sm(III) від Tb(III) та Eu(III). Як бачимо з рис. 2, сорбційна ємність зразків клиноптилоліту, прожарених за 250 °C, стосовно Sm(III) є лише на ~ 10 % меншою від максимальної сорбційної ємності. Водночас такі зразки цеоліту практично не сорбують Tb(III) [11] та Eu(III) [16]. Отже, на зразках клиноптилоліту, попередньо прожарених при 250 °C, можна кількісно відокремлювати Самарій від його аналогів та сусідів по Періодичній системі – Тербію та Європій.

Важливим етапом цієї праці був пошук ефективних десорбентів Самарію. Десорбцію сконцентрованого на клиноптилоліті Самарію проводили пропусканням 15 мл розчину десорбенту через концентрувальний патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирали в мірну колбу ємністю 25 мл і бідистильованою водою доводили

об'єм розчину до позначки. Оскільки ефективними десорбентами Sm(III) з клиноптилоліту є розчини мінеральних кислот та підкислені розчини солей лужних металів, то розчини, одержані під час десорбції Sm(III), містять значно більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Sm(III) на клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Sm(III) з сульфарсазеном виявилась недостатньою в разі аналізу елюатів, отриманих під час десорбції Sm(III). З огляду на це для визначення вмісту десорбованого Sm(III) у розчині ми використали фотометричну методику на основі арсеназо III [30, 31], яка хоча і поступається за чутливістю, проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазenu. Оптичну густина розчинів вимірювали при $\lambda = 670$ нм на фотометрі КФК-2. Результати десорбції (табл. 1) свідчать про те, що найліпшими десорбентами Самарію є розчини мінеральних кислот, за допомогою яких можна десорбувати практично весь Самарій, який концентровано на цеоліті.

Таблиця 1

Ефективність десорбції самарію (III) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
7,0 М HNO ₃	95-100
2,8 М HNO ₃	95-100
1,8 М HNO ₃	95-100
6,0 М HCl	95-100
2,4 М HCl	95-100
1,5 М HCl	95-100
3,6 М H ₂ SO ₄	95-100
1 М NaCl, підкислений розчином HCl до рН 3,0	85-90

Досліджено вплив поширених іонів вод на концентрування Sm(III) клиноптилолітом (табл. 2). Доведено, що сорбція слідових кількостей Sm(III) на цьому природному сорбенті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод.

Таблиця 2

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

Іон	Допустиме співвідношення $C_{іон}/C_{Sm(III)}$
Na ⁺	75
K ⁺	50
NH ₄ ⁺	25
Mg ²⁺	25
Ca ²⁺	10

Отже, оптимальні умови сорбції Sm(III) на клиноптилоліті такі: температура попереднього термічного оброблення цеоліту – ~ 350 °С; швидкість пропускання розчину Sm(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл через сорбент – 5 мл/хв; діаметр зерен цеоліту – 0,200–0,315 мм; рН 9,5. Максимальна сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту за цих умов стосовно Sm(III) становить 12,7 мг/г.

Здатність закарпатського клиноптилоліту сорбувати як низькі, так і високі концентрації, його висока сорбційна ємність, наявність ефективних десорбентів дають підстави пропонувати цей поширений природний сорбент для вилучення Sm(III) із водних розчинів, а також для концентрування Sm(III) на стадії підготовки вод до аналізу.

З метою прискорення пошуку оптимальних умов сорбції Sm(III) на клиноптилоліті ми пропускали розчин Sm(III) через сорбент зі швидкістю 5 мл/хв. Проте відомо [17, 25], що зі зменшенням швидкості пропускання розчинів металів через цеоліт, зокрема з 5 до 3 мл/хв, сорбційна ємність значно зростає. З огляду на це методику концентрування Sm(III) ми розробляли в знайдених нами оптимальних умовах сорбції цього лантанюїду, однак швидкість пропускання розчину Sm(III) через клиноптилоліт зменшили до 3 мл/хв. Запропоновано методику концентрування слідових кількостей Sm(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням фотометричним методом.

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм, промивають дистильованою водою. Висушений за кімнатної температури клиноптилоліт прожарюють у муфельній печі при 350 °С упродовж 2,5 год. Охолоджують сорбент в ексікаторі. До 0,5–2,0 л досліджуваного розчину додають розчин NaOH або HNO₃ до pH 9,5. 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 тією ж швидкістю. Десорбцію Sm(III) проводять так: 15 мл 1,8 М HNO₃ або 1,5 М HCl пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу місткістю 25,0 мл і бідистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Вміст Sm(III) у розчині визначають фотометричним методом за допомогою арсеназо III. Згідно з цим методом до 0,5–3,0 мл досліджуваного розчину (pH~1) додають 2 мл 1 % розчину аскорбінової кислоти, 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти. Через 2 хв вносять 2 мл 0,7 М форміатного буферного розчину (pH 3,5), 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розводять бідистильованою водою до ~20 мл, перемішують і підводять 0,1 н розчином NaOH pH розчину до 2,6±0,1. Розчин переносять у мірну колбу об'ємом 25 мл, бідистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при $\lambda = 670$ нм. Як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, окрім Sm(III) ("холостий" розчин). Для побудови градуовального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Sm(III) з розрахунку, щоб концентрації Sm(III) в кінцевому розчині становили 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 мкг/мл.

Запропоновану методику концентрування Sm(III) апробовано під час аналізу водопровідної води, відібраної на вул. Шевченка (м. Львів) з додатковим уведенням іонів Sm(III). Результати аналізу наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Результати визначення Самарію у водопровідній воді
(вул. Шевченка, 400, м. Львів), відібраній 25 квітня 2012 р., а також у воді з додатковим
уведенням Sm(III) ($n = 3$; $P = 0,95$)

Уведено Sm(III), мкг/мл	Знайдено Sm(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				
Десорбент 1,8 М HNO ₃							
0	0	0	0	0			
1,00	0,99	1,0	0,98	0,99	0,01	0,02	0,99±0,02
0,25	0,24	0,22	0,22	0,23	0,01	0,02	0,23±0,02
Десорбент 1,5 М HCl							
0	0	0	0	0			
1,00	0,98	0,99	0,97	0,98	0,01	0,02	0,98±0,02
0,25	0,25	0,23	0,22	0,23	0,016	0,04	0,23±0,04

Результати аналізу засвідчують ефективність закарпатського глиноптилоліту як сорбенту в методі твердофазової екстракції під час концентрування Sm(III) на стадії підготовки водопровідної води до аналізу. Макрокомпоненти води практично не впливають на повноту вилучення слідових кількостей Самарію.

1. *Emsley J.* The elements 3-rd edition. Oxford: Clarendon Press, 1998.
2. *Перепелиця О. П.* Екохімія та ендекологія елементів: Довідник з екологічного захисту. К.: НУХТ, Екохім, 2004.
3. *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.
4. *Tan X., Ren X., Chen C., Wang X.* Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces // *Trend. Anal. Chem.* 2014. Vol. 61. P. 107–132.
5. *Sobolev O., Cuello G. J., Scheinost A. C.* et al. The short – range order of ions in clay minerals: Sm³⁺ coordination // *Phys. Stat. Solidi A.* 2011. Vol. 208. N 10. P. 2293–2298.
6. *Falabella Sousa-Aguiar E., Lúcia Doria Camorim V., Maria Zanon Zotin F., Luiz Correa dos Santos R.* 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.
7. *Majdan M., Gladysz-Plaska A., Pikus S.* et al. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the Zeolite A // *J. Mol. Struct.* 2004. Vol. 702. P. 95–102.
8. *Rocha J., Carlos L. D.* Microporous materials containing lanthanide metals // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2003. Vol. 7. H. 199–205.
9. *Gladysz-Plaska A., Majdan M., Pikus S.* Adsorption of the lanthanides on mordenite from nitrate medium // *J. Colloid. Interf. Sci.* 2008. Vol. 317. P. 409–423.

10. *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. N 1:45 (7 p.).
11. *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.
12. *Василечко В., Вивюрська О., Грищук Г., Каличак Я.* Адсорбція Tb(III) на кислотномодифікованому закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2010. Вип. 51. С. 151–160.
13. *Vyviurska O., Vasylechko V., Gryshchouk G.* et al. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions from aqueous solution // *Chem. of Metals and Alloys.* 2012. Vol. 5. N 3/4. P. 136–141.
14. *Василечко В. О., Грищук Г. В., Каличак Я. М., Волошиновський А. С.* Спосіб люмінесцентного визначення тербію. Патент України на корисну модель № 52571. 25.08.2010. Бюл. № 16.
15. *Василечко В. О., Грищук Г. В., Каличак Я. М.* та ін. Спосіб люмінесцентного визначення тербію. Патент України на корисну модель № 74229. 25.10.2012. Бюл. № 20.
16. *Василечко В., Грищук Г., Дерев'янюк М.* та ін. Адсорбція Європію на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2008. Вип. 49. Ч. 1. С. 170–179.
17. *Василечко В., Грищук Г., Нижник О., Каличак Я.* Кислотномодифікований закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей Eu(III) // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2015. Вип. 56. Ч. 1. С. 192–202.
18. *Misaelides P., Godelitsas A., Harissopoulos S., Anousis I.* Interaction of granitic biotite with selected lanthanides and actinides // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2001. Vol. 247. N 2. P. 325–328.
19. *Василечко В. О., Грищук Г. В., Мельник А. М., Каличак Я. М.* Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту // *Наук. зап. НаУКМА. Хімічні науки і технології.* 2011. Т. 118. С. 10–16.
20. *Крымова В. В., Фдзигафарова Н. С., Федоренко А. М.* Сорбция Скандия (III) цеолитами // *Уч. зап. Таврич. ун-та им. В. И. Вернадского.* 2007. Т. 20. № 2. С. 121–125.
21. *Василечко В., Корпало Х., Грищук Г.* Сорбція Sc(III) на закарпатському клиноптилоліті // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім.* 2014. Вип. 55. Ч. 1. С. 266–274.
22. *Vasylechko V. O., Korpalo Ch. B., Gryshchouk G. V.* Acid-Modified Clinoptilolite – Effective Sorbent of Sc(III) from Aqueous Solutions // *Solid State Phenomena.* 2015. Vol. 230. P. 8–13.
23. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O.* et al. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite // *Adsorp. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. N 2. P. 125–134.
24. *Тарасевич Ю. И., Поляков В. Е., Пенчов В. Ж.* и др. Ионнообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений // *Химия и технология воды.* 1991. Т. 13. № 2. С. 132–140.
25. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Kuz'ma Yu. B.* et al. Adsorption of Copper on acid-modified Transcarpathian Mordenite // *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996. Vol. 14. N 5. P. 267–277.

26. *Закордонський В., Василечко В., Стащук П., Грищук Г.* Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. 2004. Вип. 44. С. 247–256.
27. *Hunger J., Beta I.A., Böhlig H. et al.* Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 342–353.
28. *Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G.* The properties of the NH₄-clinoptilolite / Part 1 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 301–308.
29. *Vasylechko V. O., Gryshchouk G. V., Lebedynets L. O. et al.* Adsorption of cadmium on asid-modified Transcarpathian clinoptilolite // Micropor. Mezopor. Mat. 2003. Vol. 60. P. 183–196.
30. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971.
31. *Горюшина В. Г., Саввин С. Б., Романова Е. В.* Фотометрическое определение редкоземельных элементов в рудах реагентом арсеназо III // Журн. аналит. химии. 1963. Т. 18. № 11. С. 1340–1344.

PRECONCENTRATION OF THE Sm(III) ON TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE

V. Vasylechko^{1,2}, G. Gryshchouk¹, M. Viter¹, Ya. Kalychak¹

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

²*Lviv Academy of Commerce,
Samchuka Str., 9, 79011 Lviv, Ukraine*

The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Sm(III) under dynamic conditions have been studied. Shown that most effective sorption of this REE occurs from low alkaline solution (pH 9,5). This suggests that the optimal forms of Sm(III) when its sorbed on clinoptilolite is hydrolyzed hydroxocomplexes – [Sm(OH)(H₂O)₈]²⁺, [Sm(OH)₂(H₂O)₇]⁺ and [Sm(OH)₃(H₂O)₆]. Maximal sorption capacity is observed in the previously heat-treated at 350 °C samples of clinoptilolite (time –2,5 h). This samples of zeolite are characterized by most effective specific surface area. Besides, in such temperatures occurring partial transformation of the clinoptilolite structure in which an increasing number of OH⁻ groups. This surface OH⁻ groups are mainly active sorption centers of Transcarpathian clinoptilolite towards heavy metals ions and lanthanides.

Sorption capacity of the previously heat-treated at 250 °C clinoptilolite samples towards Sm(III) is only at about 10% less than the maximum sorption capacity. At that time such zeolite samples are practically not sorb Tb (III) and Eu (III). Therefore, previously heat-treated at 50 °C samples of clinoptilolite can be used to share samarium from his analogs and neighbors in the Periodic Table – terbium and europium. The sorption capacity of clinoptilolite under optimal conditions (d 0,200–0,300 mm; pH 9,5; temperature of preliminary thermal treatment ~ 350 °C; a

flow rate of $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) is $12,7 \text{ mg/g}$. The influence of most common waters ions on preconcentration of Sm(III) on Transcarpathian clinoptilolite has been established. The developed method offers a possibility to concentrate trace amounts of Sm(III) ions in the presence of the water components. The best desorbent of Sm(III) are solutions of mineral acids. This desorbents removes almost all of sorbed Sm(III). Method for the preconcentration of trace amounts of Sm(III) from aqueous solutions in solid phase extraction mod with further definition of the REE photometric method using arsenazo III is proposed.

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

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2015

Прийнята до друку 12.01.2016