

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СТАШКІВ ОЛЬГА ДМИТРІВНА

УДК 543.054.66.081:[546.656+546.662+546.668]

ДИСЕРТАЦІЯ

**КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ Pr(III), Gd(III), Yb(III)
З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ**

102 Хімія
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О. Д. Сташків

Науковий керівник: Василечко Володимир Орестович, кандидат хімічних наук,
доцент

Львів – 2020

АНОТАЦІЯ

Сташків О. Д. Концентрування та визначення Pr(III), Gd(III), Yb(III) з використанням закарпатського клиноптилоліту. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 Хімія галузі знань 10 Природничі науки. – Львівський національний університет імені Івана Франка.– Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2020.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню закономірностей процесів сорбції за участю природного цеоліту – закарпатського клиноптилоліту – з метою розробки методик концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) у режимі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу з подальшим визначенням цих лантаноїдів. У роботі вивчено можливості використання люмінесцентних композицій на основі «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» для високочутливого селективного визначення Yb(III) та морину.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено сорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) та кислотно модифікованого клиноптилоліту стосовно Gd(III) у динамічних умовах, встановлено оптимальні умови сорбції. За допомогою рентген-флуоресцентного аналізу встановлено можливість селективного концентрування Pr(III), Gd(III), Yb(III) в присутності інших рідкісноземельних елементів. Вперше вивчено люмінесцентні властивості композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Показано можливість люмінесцентного визначення Yb(III) та морину безпосередньо з поверхні сорбенту.

Практичне значення одержаних результатів. На основі проведених досліджень розроблені прості селективні методики концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) у режимі твердофазової екстракції під час підготовки проб до

аналізу, які можна використовувати для подальшого визначення цих РЗЕ різними методами. Розроблено спектрофотометричні методики визначення Pr(III), Gd(III) та Yb(III) з використанням арсеназо III та сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та поширеного флавоноїду – морину в присутності інших флавоноїдів. Показано перспективність використання клиноптилоліту як сорбенту в методі твердофазової екстракції під час проведення аналізів різноманітних об'єктів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету і задачі роботи, сформульовано об'єкт та предмет дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено огляд літературних даних стосовно деяких фізичних та хімічних властивостей лантаноїдів, розглянуто методи визначення і концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III). Проаналізовано сорбційні характеристики природного клиноптилоліту та його модифікованих форм. Обґрунтовано переваги використання природних цеолітів у методі твердофазової екстракції.

У другому розділі описано методики приготування вихідних та робочих розчинів, охарактеризовано апаратуру та обладнання, використані для досліджень. Наведено методики приготування зразків сорбентів та люмінофорів.

У третьому розділі представлені результати розрахунків розподілу форм Pr(III), Gd(III) та Yb(III) залежно від pH розчину та концентрації лантаноїду. Вивчення розподілу форм існування іонів металів у розчині при дослідженні процесів сорбції має важливе значення, оскільки природний клиноптилоліт здатний сорбувати лише певні форми лантаноїдів.

Четвертий розділ містить результати досліджень можливості застосування закарпатського клиноптилоліту для концентрування та визначення Pr, Gd, Yb та морину. Описано оптимальні умови сорбції Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту та Gd(III) на H-формі клиноптилоліту. Показано умови вибіркового концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) в присутності інших рідкісноземельних елементів. Наведено методики

концентрування слідових кількостей Pr(III), Gd(III) та Yb(III) з наступним визначенням цих лантаноїдів спектрофотометричним методом за допомогою арсеназо III. Описано сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та морину.

У дисертаційній роботі експериментально доведено та обґрунтовано можливість застосування закарпатського клиноптилоліту в аналітичній хімії як ефективного сорбенту рідкісноземельних елементів в методі твердофазової екстракції.

Встановлено оптимальні умови сорбції Pr(III), Gd(III) та Yb(III) залежно від pH та концентрації розчину, термічної обробки сорбенту, впливу поширених іонів вод. Показано, що в оптимальних умовах сорбція слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) відбувається, в основному, шляхом адсорбції нейтральних гідролізованих форм Ln(III) на поверхні алюмосилікату. Сорбційна ємність клиноптилоліту щодо Pr(III) є найвищою і становить 47,5 мг/г. Вибрано ефективні десорбенти Pr(III), Gd(III), Yb(III), що сконцентровані на клиноптилоліті.

Досліджено умови кислотного модифікування природного клиноптилоліту розчинами HCl, HNO₃ і H₂SO₄. Встановлено оптимальні умови сорбції слідових кількостей Gd(III) кислотно модифікованим клиноптилолітом. Максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 8,2 мг/г, що перевищує сорбційну ємність природного клиноптилоліту стосовно цього РЗЕ ~ на 30%.

Розроблені методики концентрування слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) з водних розчинів в режимі твердофазової екстракції з наступним їх визначенням спектрофотометричним методом, який ґрунтується на взаємодії з арсеназо III. Ці методики дають можливість визначати Ln(III) в діапазоні лінійності 2,0-100 нг/мл, з межею виявлення 0,3-0,7 нг/мл.

За допомогою рентген-флуоресцентного аналізу встановлено, що підбираючи відповідні умови концентрування (pH, попередню температуру прожарювання зразків сорбенту) можна селективно концентрувати слідові

кількості Yb(III), Gd(III), Pr(III) в присутності співмірних кількостей інших рідкісноземельних металів. Зокрема, з допомогою зразків клиноптилоліту, попередньо прожарених при 250°C з розчинів при pH 10,0 можна досягнути 100% відділення Yb(III) від Eu(III).

Встановлено оптимальні умови приготування люмінофорів на основі композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Одержані люмінофори проявляють ефективну люмінесценцію в ІЧ-області спектра. Показано, що інтенсивність люмінесценції люмінофору на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» є вищою, ніж на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».

Розроблено нові сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та морину. Досліджено селективність розроблених методик щодо іонів РЗЕ. Методика визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» є селективнішою та чутливішою, ніж методика на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Вона дозволяє визначати ітербій в присутності 10 кратних надлишків La(III) та Eu(III), також 5 кратних надлишків Lu(III), Tm(III), Gd(III), Pr(III), Tb(III) з межею виявлення 5,0 нг/мл. Встановлено, що запропонований сорбційно-люмінесцентний метод дозволяє визначати морин у присутності інших антиоксидантів. Проведено апробацію розроблених методик на модельних розчинах різного складу, інтерметалідах. Запропоновані методики забезпечують високий фактор збагачення, широкий лінійний діапазон та низькі межі виявлення.

Ключові слова: цеоліт, клиноптилоліт, сорбція, концентрування, рідкісноземельні елементи, твердофазова екстракція, водні розчини, спектрофотометричні визначення, люмінесценція, сорбційно-люмінесцентні визначення.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, **O.D. Stashkiv**, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – V. 133, No 4. – P. 794–797.
2. **Сташків О.** Концентрування Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай, Г. Грищук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2018. – Вип. 59. Ч. 1. – С. 196–209.
3. **Stashkiv O.** Solid phase extraction of trace amounts of praseodymium using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, I. Patsay // Colloids and Interfaces. – 2019. – V. 3. – Issue 1:27.
4. **Сташків О.** Концентрування та визначення Yb(III) з використанням закарпатського клиноптилоліту / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай, Г. Грищук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019. – Вип. 60. Ч. 1. – С.179– 190.
5. **Stashkiv O.** Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 6. – P. 197-204.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

1. Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, **O.D. Stashkiv**, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Book of Abs. Int. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications – Lviv, 2017. – P. 257. (*стендова доповідь*)
2. **Сташків О.** Сорбція слідових кількостей Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай. // Зб. наук. праць XVI наук. конф. «Львівські хімічні читання–2017» – Львів, 2017. – С. А24. (*стендова доповідь*)

3. **Сташків О.** Сорбція Pr(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко // Матеріали II Всеукр. наук. конф. «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів – Дніпро, 2018. – С. 42. *(заочна участь)*
4. **Stashkiv O. D.** Preconcentration of praseodymium from aqueous solution by Transcarpathian clinoptilolite / **O. D. Stashkiv**, V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk // Coll. Abs. XVI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. – Lublin, 2018. – P. 150. *(стендова доповідь)*
5. **Сташків О. Д.** Концентрування Yb(III) з водних розчинів на закарпатському клиноптилоліті / **О. Д. Сташків**, В. О. Василечко // Тези допов. Київської конф. з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2018». – Київ, 2018. – С. 17. *(стендова доповідь)*
6. **Сташків О.** Концентрування Gd(III) на Н-формі закарпатського клиноптилоліту / **О. Сташків**, В. Василечко // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2019». – Львів, 2019. – С. У45. *(усна доповідь)*
7. **Сташків О. Д.** Люмінесцентні властивості композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» / **О. Д. Сташків**, В. О. Василечко, Р. В. Гамерник // Матер. IV Всеукр. наук. конф. «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро, 2020. – С. 112. *(заочна участь)*
8. **Stashkiv O.** Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, R. Gamernyk, G. Gryshchouk, A. Zelinskiy // Зб. тез допов. XII Міжнар. конф. ICEROM-12 – Кам'янець-Подільський, 2020. – С. 153. *(стендова доповідь)*

SUMMARY

Stashkiv O. D. – Preconcentration and determination of Pr(III), Gd(III), Yb(III) using Transcarpathian clinoptilolite. – Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. Ivan Franko National University of Lviv.– Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of the regularities of sorption processes with the participation of natural zeolite – Transcarpathian clinoptilolite – in order to develop methods for preconcentration Pr(III), Gd(III) and Yb(III) in solid-phase extraction during sample preparation for analysis with subsequent determination of these lanthanides. The possibilities of using luminescent compositions based on «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» and «clinoptilolite-Yb(III)-morin» for highly sensitive selective determination of Yb(III) and morin were studied.

Scientific novelty of the obtained results. For the first time the sorption properties of natural Transcarpathian clinoptilolite towards trace amounts of Pr(III), Gd(III), Yb(III) as well as acid-modified clinoptilolite towards Gd(III) under dynamic conditions were investigated, optimal sorption conditions were established. The possibility of selective preconcentration of Pr(III), Gd(III), Yb(III) in the presence of other rare earth elements was established by X-ray fluorescence analysis. The luminescent properties of the compositions «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» and «clinoptilolite-Yb(III)-morin» were studied for the first time. The possibility of luminescent determination of Yb(III) and morin directly from the surface of the sorbent is shown.

The practical significance of the obtained results. Based on the conducted researches simple selective methods of concentration of Pr(III), Gd(III) and Yb(III) in the mode of solid-phase extraction during preparation of samples for the analysis which can be used for the further determination of these REE by various methods are developed. Spectrophotometric methods for the determination of Pr(III), Gd(III) and

Yb(III) using arsenazo III and sorption-luminescent methods for the determination of Yb(III) and common flavonoid – morin in the presence of other flavonoids have been developed. The prospects of using clinoptilolite as a sorbent in the method of solid-phase extraction during the analysis of various objects are shown.

The introduction substantiates the relevance of the dissertation topic, defines the purpose and objectives of the work, formulates the object and subject of research, indicates the scientific novelty and practical significance of the results.

The first section reviews the literature on some physical and chemical properties of lanthanides, discusses methods for determination and preconcentration Pr(III), Gd(III) and Yb(III). The sorption characteristics of natural clinoptilolite and its modified forms are analyzed. The advantages of using natural zeolites in the method of solid phase extraction are substantiated.

The second section describes the methods of preparation of source and working solutions, as well as describes the apparatus and equipment used for research. Methods of preparation of samples of sorbents and luminophores are given.

The third section presents the results of calculations of the distribution of forms Pr(III), Gd(III) and Yb(III) depending on the pH of the solution and the concentration of lanthanides. The study of the distribution of the forms of existence of metal ions in solution in the study of sorption processes is important because natural clinoptilolite is able to sorb only certain forms of lanthanides.

The fourth section contains the results of research on the possibility of using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration and determination of Pr, Gd, Yb and morin. The optimal sorption conditions of Pr(III), Gd(III) and Yb(III) on the natural form of Transcarpathian clinoptilolite and Gd(III) on the H-form of clinoptilolite are described. The conditions of selective concentration of Pr(III), Gd(III) and Yb(III) in the presence of other rare earth elements are shown. Methods for preconcentration trace amounts of Pr(III), Gd(III) and Yb(III) followed by determination of these lanthanides by spectrophotometric method using arsenazo III are given. Sorption-luminescent methods for determination of Yb(III) and morin are described.

In the dissertation work the possibility of application of Transcarpathian clinoptilolite in analytical chemistry as an effective sorbent of rare earth elements in the method of solid-phase extraction is experimentally proved and substantiated.

The optimal conditions of sorption of Pr(III), Gd(III) and Yb(III) depending on the pH and concentration of the solution, heat treatment of the sorbent, the influence of common water ions are established. It is shown that under optimal conditions the sorption of trace amounts of Pr(III), Gd(III), Yb(III) occurs mainly by adsorption of neutral hydrolyzed forms of Ln(III) on the surface of aluminosilicate. The sorption capacity of clinoptilolite relative to Pr(III) is the highest and is 47.5 mg/g. Effective desorbents Pr(III), Gd(III), Yb(III) concentrated on clinoptilolite were selected.

The conditions of acid modification of natural clinoptilolite with HCl, HNO₃ and H₂SO₄ solutions have been studied. Optimal conditions for sorption of trace amounts of Gd(III) by acid-modified clinoptilolite have been established. The maximum sorption capacity of H-clinoptilolite towards Gd(III) is 8.2 mg/g, which exceeds the sorption capacity of natural clinoptilolite towards this REE ~ by 30%.

Methods for preconcentrating trace amounts of Pr(III), Gd(III), Yb(III) from aqueous solutions in the mode of solid-phase extraction with their subsequent determination by spectrophotometric method, which is based on the interaction with arsenazo III, have been developed. These techniques make it possible to determine Ln(III) in the range of linearity of 2.0-100 ng/ml, with a detection limit of 0.3- 0.7 ng/ml.

Using X-ray fluorescence analysis, it was found that by selecting the appropriate concentration conditions (pH, precalcination temperature of sorbent samples) it is possible to selectively concentrate trace amounts of Yb(III), Gd(III), Pr(III) in the presence of proportional amounts of other rare earth metals. In particular, 100% separation of Yb (III) from Eu(III) can be achieved with clinoptilolite samples pre-calcined at 250°C from solutions at pH 10.0.

The optimal conditions for the preparation of phosphors based on the compositions «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» and «clinoptilolite-Yb(III)-morin» have been established. The obtained phosphors show effective luminescence in the IR region

of the spectrum. It is shown that the luminescence intensity of the luminophor based on the composition «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» is higher than based on the composition «clinoptilolite-Yb(III)-morin».

New sorption-luminescent methods for determination of Yb(III) and morin have been developed. The selectivity of the developed methods for REE ions has been studied. The method of determining Yb(III) based on the composition «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» is more selective and sensitive than the method based on the composition «clinoptilolite-Yb(III)-morin». It allows to determine ytterbium in the presence of 10-fold excess of La(III) and Eu(III), as well as 5-fold excess of Lu(III), Tm(III), Gd(III), Pr(III), Tb(III) with a detection limit 5.0 ng/ml. It is established that the proposed sorption-luminescent method allows to determine morin in the presence of other antioxidants. Approbation of the developed techniques on model solutions of different composition, intermetallics is carried out. The proposed techniques provide a high enrichment factor, a wide linear range and low detection limits.

Keywords: zeolite, clinoptilolite, sorption, preconcentration, rare earth elements, solid phase-extraction, aqueous solutions, spectrophotometric determinations, luminescence, sorption-luminescent determinations.

List of publication

Publications in which the main scientific results of the thesis are published:

1. Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, **O.D. Stashkiv**, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – V. 133, No 4. – P. 794–797.
2. **Stashkiv O.** Preconcentration of Gd(III) on Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, I. Patsay, G. Gryshchouk // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. – 2018. – Iss. 59(1). – P. 196–209 (in Ukrainian).

3. **Stashkiv O.** Solid phase extraction of trace amounts of praseodymium using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, I. Patsay // Colloids and Interfaces. – 2019. – V. 3. – Issue 1:27.
4. **Stashkiv O.** Preconcentration and determination of Yb(III) using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, I. Patsay, G. Gryshchouk // Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem. – 2019. – Iss. 60 (1). – P.179–190 (in Ukrainian).
5. **Stashkiv O.** Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 6. – P. 197-204.

Scientific publications that certify approbation of the thesis:

1. Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, **O.D. Stashkiv**, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Book of Abs. Int. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications – Lviv, 2017. – P. 257 (*poster presentation*).
2. **Stashkiv O.** Sorption of trace amounts of Gd(III) on Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, I. Patsay // Book of Abst: XVI Ukrainian Scientific Conference «Lviv chemical reading – 2017». – Lviv, 2017. – P. A24 (*poster presentation*).
3. **Stashkiv O.** Sorption of Pr(III) on Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko // Mater. of II Ukrainian Scientific conf. «Theoretical and experimental aspects of modern chemistry and materials» – Dnipro, 2018. – P. 42 (*correspondence participance*).
4. **Stashkiv O.D.** Preconcentration of praseodymium from aqueous solution by Transcarpathian clinoptilolite / **O.D. Stashkiv**, V.O. Vasylechko, G.V. Gryshchouk // Coll. Abs. XVI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. – Lublin, 2018. – P. 150. (*poster presentation*).

5. **Stashkiv O.D.** Preconcentration of Yb(III) from aqueous solution by Transcarpathian clinoptilolite / **O.D. Stashkiv**, V.O. Vasylechko // Book of Abst.: Kyiv Conf. of analytical chemistry «Modern trends – 2018». - Kyiv, 2018. – P. 17 (*poster presentation*).
6. **Stashkiv O.** Preconcentration of Gd(III) on H-form of Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko // Book of Abst: XVII Ukrainian Scientific Conference «Lviv chemical reading – 2019». – Lviv, 2019. – P. Y45 (*oral presentation*).
7. **Stashkiv O.D.** Luminescent properties of the composition «clinoptilolite-Yb(III)-PAN» / **O.D. Stashkiv**, V.O. Vasylechko, R.V. Gamernyk // Mater. of IV Ukrainian Scientific conf. «Theoretical and experimental aspects of modern chemistry and materials» – Dnipro, 2020. – P. 112 (*correspondence participance*).
8. **Stashkiv O.** Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, R. Gamernyk, G. Gryshchouk, A. Zelinskiy // Book of Abs. Int. Conf. ICEPOM- 12 – Kamianets-Podil'skii, 2020. – C. 153 (*poster presentation*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	4
ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	11
1.1. Деякі хімічні та фізичні властивості лантаноїдів	11
1.2. Визначення слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III)	12
1.3. Концентрування та розділення Pr(III), Gd(III), Yb(III)	15
1.4. Метод твердофазової екстракції	18
1.5. Природні цеоліти – ефективні сорбенти слідових кількостей речовин	23
1.6. Клиноптилоліт – найпоширеніший природний цеоліт	26
1.7. Модифікація природних цеолітів	28
1.8. Природні цеоліти в аналітичній хімії	33
1.8.1. Використання природних цеолітів у методі твердофазової екстракції	33
1.8.2. Сорбційно-люмінесцентні визначення	38
Висновки з огляду літератури	39
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, АПАРАТУРА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	41
2.1. Дослідження сорбційних характеристик	41
2.1.1. Встановлення динамічної сорбційної ємності	41
2.1.2. Десорбція лантаноїдів	42
2.2. Люмінесцентні вимірювання	42
2.3. Рентген-флуоресцентні дослідження	43
2.4. Інші вимірювання	43
2.5. Матеріали, реактиви та розчини	43
2.5.1. Підготовка зразків природної форми клиноптилоліту	43
2.5.2. Кислотна модифікація клиноптилоліту	44
2.5.3. Приготування розчинів	44
2.5.4. Приготування люмінофорів	45
РОЗДІЛ 3. РОЗПОДІЛ ФОРМ Pr(III), Gd(III), Yb(III) ЗАЛЕЖНО ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ ЛАНТАНОЇДУ ТА pH РОЗЧИНУ	47

3.1. Методологія розрахунку часток форм існування іонів РЗЕ(III) у водних розчинах	47
3.2. Розподіл форм існування іонів Pr(III) у водних розчинах	48
3.3. Розподіл форм існування іонів Gd(III) у водних розчинах	51
3.4. Розподіл форм існування іонів Yb(III) у водних розчинах	52
РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ Pr, Gd, Yb ТА МОРИНУ	56
4.1. Концентрування та визначення Pr	56
4.2. Концентрування та визначення Gd	64
4.2.1. Методика з використанням природної форми клиноптилоліту	64
4.2.2. Методика з використанням кислотно модифікованого клиноптилоліту	72
4.3. Концентрування та визначення Yb	79
4.4. Сорбційно-люмінесцентне визначення Yb	87
4.4.1. Методика з використанням композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній»	88
4.4.2. Методика з використанням композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин»	95
4.5. Сорбційно-люмінесцентне визначення морину	103
4.6. Концентрування та визначення Pr, Gd, Yb, морину під час аналізу вод, інтерметалідів, модельних сумішей	105
ВИСНОВКИ	112
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	114
ДОДАТОК	142

ПЕРЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АО - антиоксидант

$I_{\text{люм}}$ – інтенсивність люмінесценції

E – сорбційна ємність

ЛМ – люмінесценція

МС-ІЗП – мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою

НАА – нейтронно-активаційний аналіз

ОЕС-ІЗП – оптична емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою

ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол

ПАР – поверхнево-активна речовина

РЗЕ – рідкісноземельні елементи

РФС – рентген-флуоресцентна спектрометрія

ТФЕ – твердофазова екстракція

ВСТУП

Актуальність теми. Лантаноїди та їхні сполуки, завдяки своїм унікальним магнітним, електричним та оптичним властивостям, використовуються в багатьох сучасних високотехнологічних галузях, таких як металургія, електроніка, ядерна енергетика, оптика, а також в медицині. Зокрема, празеодим застосовується у виробництві ядерних акумуляторів, лазерів, скла та кераміки, є компонентом сплавів для виготовлення магнітів, авіаційних двигунів та електродів. Гадоліній використовують при виробництві носіїв інформації, акумуляторів водню, магнітів, люмінофорів, а також як поглинач нейтронів в ядерних реакторах. Сполуки гадолінію застосовують як контрастні речовини для магнітно-резонансної томографії. Використовуючи ітербій, виготовляють магнітні сплави, потужні волокнисті лазери, легують сплави. З іонів ітербію вперше синтезовано просторово-часовий кристал, у якому структура самостійно періодично змінюється. На основі цього відкриття створений один з найточніших у світі годинник.

Характеристики матеріалів, що містять лантаноїди, суттєво залежать від концентрації цих металів. Крім того, через зростання використання РЗЕ у промисловості, велика їх кількість потрапляє у навколишнє середовище. Зважаючи на це, кількісне визначення лантаноїдів у різноманітних об'єктах є важливим. Більшість лантаноїдів схожі за своїми властивостями, що обмежує число селективних методів їхнього виявлення та кількісного визначення. Це зумовило необхідність розробки надійних, чутливих, селективних, експресних методик визначення РЗЕ для контролю якості таких об'єктів.

Методи визначення лантаноїдів здебільшого потребують ретельної попередньої підготовки зразків, яка включає концентрування, розділення та вилучення металів. Існує також проблема вилучення лантаноїдів із технологічних розчинів. Вирішення цих аналітичних та технологічних проблем пов'язане з пошуком та дослідженням ефективних селективних сорбентів рідкісноземельних елементів. Одним із шляхів розв'язання проблем підготовки проб до аналізу є метод твердофазової екстракції з використанням різноманітних

сорбентів, зокрема природних цеолітів, які мають низку переваг порівняно з іншими сорбентами. Закарпатський клиноптилоліт є найпоширенішим із всіх природних цеолітів. Він виявляє адсорбційні, молекулярно-ситові й іонообмінні властивості. Клиноптилоліт часто використовують як сорбент у методі твердофазової екстракції, а також у сорбційно-люмінесцентному методі визначення мікрокілностей неорганічних і органічних речовин. Клиноптилоліт, на відміну від багатьох природних алюмосилікатів, виявляє високу адсорбційну здатність за низької концентрації речовини, яка адсорбується. Цей цеоліт характеризується стійкістю до агресивних середовищ, механічною міцністю, високою адсорбційною ємністю і селективністю, можливістю модифікації та регенерації, термічною стійкістю, дешевизною та доступністю. Природний закарпатський клиноптилоліт стійкий в розчинах з широким інтервалом рН, водночас зразки іншого поширеного адсорбенту силікагелю розчиняються вже при $\text{pH} > 9$. Унікальні властивості природного клиноптилоліту відкривають широкі можливості для розробок селективних методів концентрування, розділення і вилучення різних речовин.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка відповідно до науково-тематичних планів і державних бюджетних тем: ХА-32 Ф «Закарпатські цеоліти в аналітичній хімії розсіяних елементів, бактерицидних, протипухлинних засобів та інших біологічно активних речовин» (2016-2018 рр., державний реєстраційний номер 0116U001541) та ХА-87 Ф «Багатофункціональні матеріали клиноптилоліт – перехідні метали у хімічному аналізі та біології» (2019-2020 рр., державний реєстраційний номер (0119U002207).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – дослідити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту та його модифікованих форм стосовно слідових кількостей Pr(III) , Gd(III) , Yb(III) у водних розчинах під час підготовки проб до аналізу, і можливості використання люмінесцентних

композицій на основі «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» для високочутливого, селективного визначення Yb(III) та морину.

Для реалізації поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

- провести розрахунок розподілу форм Pr(III), Gd(III) та Yb(III) за різних загальних концентрацій цих лантаноїдів в широкому діапазоні pH;
- встановити оптимальні умови сорбції Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту та Gd(III) на H-формі клиноптилоліту, вибрати ефективні десорбенти сконцентрованих на цеоліті Pr(III), Gd(III) та Yb(III), дослідити вплив поширених іонів природних та стічних вод на концентрування цих лантаноїдів клиноптилолітом;
- розробити методики концентрування слідових кількостей Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу води в режимі твердофазової екстракції з подальшим спектрофотометричним визначенням цих лантаноїдів, знайти умови вибіркового концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) в присутності інших РЗЕ;
- встановити оптимальні умови приготування люмінофорів на основі композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин», розробити селективні сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та морину, апробувати розроблені спектрофотометричні та сорбційно-люмінесцентні методики на модельних розчинах та реальних об'єктах.

Об'єкт дослідження – процеси сорбції Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на природному закарпатському клиноптилоліті та його модифікованих формах; люмінесценція композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».

Предмет дослідження – закарпатський клиноптилоліт та його кислотно модифікована форма; нові наноструктуровані композиції на основі різних форм закарпатського клиноптилоліту та Pr(III), Gd(III), Yb(III).

Методи дослідження – сорбція, потенціометрія, спектрофотометрія, люмінесцентний аналіз, рентген-флуоресцентний аналіз.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше досліджено сорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) та кислотно модифікованого клиноптилоліту стосовно Gd(III) у динамічних умовах, встановлено оптимальні умови сорбції. За допомогою рентген-флуоресцентного аналізу встановлено можливість селективного концентрування Pr(III), Gd(III), Yb(III) в присутності інших рідкісноземельних елементів. Вперше вивчено люмінесцентні властивості композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Показано можливість люмінесцентного визначення Yb(III) та морину безпосередньо з поверхні сорбенту.

Практичне значення одержаних результатів. На основі проведених досліджень розроблені прості селективні методики концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) у режимі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу, які можна використовувати для подальшого визначення цих РЗЕ різними методами. Розроблено спектрофотометричні методики визначення Pr(III), Gd(III) та Yb(III) з використанням арсеназо III та сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та поширеного флавоноїду – морину в присутності інших флавоноїдів. Показано перспективність використання клиноптилоліту як сорбенту в методі твердофазової екстракції під час проведення аналізів різноманітних об'єктів.

Особистий внесок здобувача. Пошук та аналіз літературних даних за темою дисертації, проведення експериментальних досліджень, обробка та інтерпретація одержаних результатів, оформлення та написання дисертаційної роботи виконано дисертанткою самостійно. Вибір тематики, постановка мети та завдань дослідження, обговорення та узагальнення результатів дослідження, оформлення їх у вигляді наукових публікацій здійснено разом з науковим керівником к. х. н., пров. наук. співроб., доцентом Василечком В. О. Сорбційні дослідження проведено у співпраці з наук. співроб. Грищук Г. В. Розрахунок

розподілу різних форм Pr(III), Gd(III), Yb(III) проведено спільно з доцентом кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка, к. х. н. Пацаєм І. О. Порівняння сорбційних властивостей клиптилоліту стосовно Gd(III) з сорбційними властивостями цього цеоліту стосовно Nd(III) проведено спільно з аспірантом кафедри аналітичної хімії Стечинською Е.Т. Рентген-флуоресцентні дослідження виконано разом з наук. співроб. кафедри неорганічної хімії, к. х. н. Зелінським А. В. Результати досліджень з використанням люмінесцентного аналізу було одержано у співпраці з пров. наук. співроб. кафедри експериментальної фізики, к. ф.-м. н., доцентом Гамерником Р. В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи доповідались та обговорювались на міжнародних та вітчизняних конференціях: XVI Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2017» (Львів, 2017); International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications (Lviv, 2017); II Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2018); XVI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Lublin, 2018); Київській конференції з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2018» (Київ, 2018); XVII Науковій конференції «Львівські хімічні читання – 2019» (Львів, 2019); IV Всеукраїнській науковій конференції «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів» (Дніпро, 2020); XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (Kamianets-Podilskyi, 2020); I Львівсько-Краківському семінарі з неорганічної хімії (Львів, 2019); звітних наукових конференціях викладачів та співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка (Львів, 2017–2019).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 13 праць: 5 статей у наукових фахових журналах та 8 тез доповідей у збірниках матеріалів наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини, яка містить чотири розділи, висновків, списку використаних джерел, що налічує 246 найменувань. Матеріали дисертації викладені на 144 сторінках, що містять 38 рисунків та 31 таблицю.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Деякі хімічні та фізичні властивості лантаноїдів

Родину лантаноїдів становлять 14 елементів з порядковими номерами 58- 71. Два зовнішні електронні рівні всіх лантаноїдів побудовані однаково, а змін зазнає третій ззовні рівень, число електронів якого зростає від 18 до 32 при переході від La до Lu. Така зміна кількості електронів суттєво не впливає на хімічні властивості, оскільки вони залежать, головню, від структури зовнішніх енергетичних рівнів. Таким чином, всі лантаноїди мають дуже подібні хімічні властивості [1].

Всі лантаноїди, зазвичай, тривалентні. Церій в багатьох сполуках буває чотиривалентним. Відомі також оксиди чотиривалентних Pr і Tb і деякі солі двовалентних Sm, Eu і Yb. Однак, всі ці сполуки значно менш характерні (крім Ce), ніж ті, де вони тривалентні [2].

Гідроксиди лантаноїдів у воді практично нерозчинні. Всі вони мають тільки основний характер, причому основність спадає зі зростанням протонних чисел елементів. Це пов'язано зі зменшенням іонних радіусів («лантаноїдним стисненням»). Оксиди лантаноїдів є тугоплавкими, вони нерозчинні у воді, але мають яскраво виражені основні властивості. Солі лантаноїдів часто утворюють кристалогідрати. Хлориди, нітрати і сульфати у воді легко розчинні, а оксалати, фториди, карбонати й ортофосфати – важкорозчинні [2].

Лантаноїди суттєво відрізняються своїми оптичними властивостями. Зокрема, вони мають різну здатність до поглинання і випромінювання електромагнітної енергії. Іони тривалентних лантаноїдів (крім лантану і лютецію) мають вузькосмугові спектри поглинання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній області [3]. Такі спектри характерні для кожного іона і мають однакові довжини хвиль як і для твердої речовини, так і для її водного розчину.

Поглинання кванта світла лантаноїдами супроводжується переходом електрона на один з найбільш віддалених енергетичних рівнів. При поверненні електрона на один з підрівнів основного мультиплету виділяється квант

люмінесцентного випромінювання. Причому випромінювання світла відбувається при переході електронів тільки з певних енергетичних рівнів, що є характерними для кожного лантаноїду, на різні підрівні основного терма [4]. Якщо електрон перебуває у більш високоенергетичному стані, то він переходить на рівень випромінювання шляхом безвипромінювального переходу. Положення і число збуджених станів залежить від кількості електронів на 4f-рівні [3]. Таким чином, лантаноїди мають різну здатність до люмінесценції, і їх спектри характеризуються індивідуальністю.

Лантаноїди можуть люмінесціювати в розчинах їх неорганічних солей, у кристалофосфорах, а також в їх комплексах з органічними лігандами [3, 5].

1.2. Визначення слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III)

Лантаноїди володіють дуже подібними хімічними властивостями, тому хімічні методи аналізу цих елементів мають обмежене застосування. Такі методи, в основному, використовуються для визначення загального вмісту лантаноїдів, або для роздільного визначення суміші елементів ітрієвої та церієвої груп. Більш універсальними є фізико-хімічні та фізичні методи аналізу [1].

Спектрометричні методи є простими у виконанні і мають низькі межі виявлення. Іони лантаноїдів в розчинах їх солей володіють характерними спектрами поглинання, які зумовлені переходами всередині 4f-оболонки. При комплексоутворенні з неорганічними та органічними лігандами 4f-смуги поглинання зміщуються по спектру, розщеплюються на компоненти і змінюють свою інтенсивність. Цю властивість застосовують для підвищення чутливості визначення окремих лантаноїдів [3].

У літературі описані фотометричні методи визначення Pr(III), Gd(III) та Yb(III) з використанням різних комплексоутворюючих речовин, зокрема саліцилфлуорону [6], арсеназо I [7], арсеназо III [8], β -дикетонів [3] та ін. Для фотометричного визначення Gd(III) застосовується реакція з 2,2',3,4-тетрагідрокси-3'-сульфо-5'-нітроазобенzenом [9]. Чутливість цих методів є в межах 0,01 – 1 мкг/мл.

Найбільш вживаними методами для визначення Pr(III), Gd(III) та Yb(III) є мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (МС-ІЗП), оптична емісійна спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою (ОЕС-ІЗП), рентген-флуоресцентна спектрометрія (РФС) та нейтронно-активаційний аналіз (НАА).

Метод МС-ІЗП характеризується високою чутливістю, селективністю, точністю, можливістю аналізувати ізотопний склад зразків, а також є простим і експресним [10, 11]. Метод використовували для визначення РЗМ у геологічних зразках [12-15], природних водах [16-19], речовинах високої чистоти [20-22] та біологічних зразках [23, 24]. Для методу МС-ІЗП межа виявлення становить 0,01 мкг/л.

Метод оптичної емісійної спектрометрії з індуктивно зв'язаною плазмою є на 2-3 порядки менш чутливим, ніж МС-ІЗП. Перевагами методу ОЕС-ІЗП є невисока вартість обладнання, простота в експлуатації, можливість аналізувати зразки невеликого об'єму. Але цей метод вимагає застосування стандартів для кожного елемента, що аналізується. Хоча ОЕС-ІЗП не дає можливості аналізувати тверді зразки, його часто використовують при визначенні РЗЕ в різноманітних об'єктах через можливість швидкого виявлення багатьох елементів в широкому діапазоні концентрацій [25-28]. Однак, визначення низьких концентрацій РЗЕ в реальних об'єктах цим методом потребують попереднього концентрування, а також відокремлення матриці.

Нейтронно-активаційний аналіз є дуже чутливим методом (0,1 нг/г – 1 мкг/г). На відміну від інших методів, він зазвичай не потребує спеціальної підготовки зразків і не є руйнівним. НАА є одним з основних методів прямого визначення РЗЕ в твердих зразках. До недоліків цього методу можна віднести необхідність роботи з радіоактивними матеріалами, високу вартість ядерних реакторів, а також тривалий час опромінення при визначенні деяких РЗЕ. НАА широко застосовують для визначення лантаноїдів в геологічних зразках, об'єктах навколишнього середовища, ґрунтах, природних водах [29-33].

Рентген-флуоресцентна спектрометрія дає можливість виконувати прямий неруйнівний аналіз різних матеріалів. Метод РФС застосовують для

багатоелементного визначення лантаноїдів переважно у геологічних зразках [33, 34]. На жаль, досить низька чутливість методу (на рівні мг/кг) не дозволяє його використання при аналізі біологічних зразків, що містять слідові кількості РЗЕ, а також для моніторингу навколишнього середовища. Попереднє концентрування та відокремлення від інших компонентів матриці знижує межу виявлення РЗЕ методом РФС [35-37].

Електрохімічні методи є менш поширеними для визначення лантаноїдів. Чутливість таких методів визначення РЗЕ у більшості зразків, як правило, є недостатньою. Крім того, електрохімічні методи не дозволяють робити багатоелементний аналіз. У роботі [38] розглядаються електрохімічні методи визначення лантаноїдів у водних розчинах на фоні неорганічних солей з використанням різноманітних електродів, однак не враховані можливості застосування органічних реагентів. Огляд використання органічних комплексоутворюючих реагентів для вольтамперометричного аналізу лантаноїдів представлений у [39]. Коротко описані методики визначення РЗЕ в реальних об'єктах. Межа виявлення у більшості випадків є на рівні 0,1-10 мкг/л.

Для прямого визначення деяких РЗЕ розроблені потенціометричні сенсори. Запропонований датчик з використанням основи Шиффа для потенціометричного визначення Pr(III) [40]. Відомі селективні мембранні сенсори на основі органічних речовин, які застосовуються для визначення іонів Yb(III) [41] та Gd(III) [42]. Нижні межі визначення становлять: для Pr – $5 \cdot 10^{-9}$ М; для Yb – $5,5 \cdot 10^{-8}$ М; для Gd – $4,2 \cdot 10^{-8}$ М.

Люмінесцентний аналіз є ефективним високочутливим і селективним методом визначення окремих лантаноїдів в суміші, оскільки для кожного лантаноїду є характерний спектр люмінесценції. Найбільш доцільне використання комплексних сполук РЗЕ з органічними лігандами, в яких збудження іонів лантаноїдів здійснюється внутрішньомолекулярним переносом до них енергії, що поглинулася органічною частиною молекули. У результаті цього процесу інтенсивність люмінесценції значно зростає, а межі визначення лантаноїдів знижуються [3]. У ґрунтовному огляді [43] систематизовані способи

підвищення чутливості люмінесцентного визначення лантаноїдів. Автори [44] запропонували люмінесцентну методику визначення ітербію в комплексі з 1- (2- піридилазо)-2-нафтолом (ПАНом) у водних розчинах, межа виявлення – 0,05 мкг/мл. Інтенсивність люмінесценції ітербію в комплексах органічними лігандами значно зростає в присутності поверхнево-активних речовин (ПАР) [45]. При використанні ПАР межа виявлення ітербію знижується. Авторами [46] розроблена методика люмінесцентного визначення Pr(III) з використанням його різнолігандного комплексу з теноїлтрифторацетоном і діантипірил-пропілметаном, межа визначення становить 0,010 мкг/мл.

Методи визначення РЗЕ в металургійних, геологічних і природних зразках впорядковані в оглядовій публікації [47]. Крім вище згаданих методів, для визначення лантаноїдів використовували скануючу електронну мікроскопію, електронний зондовий мікроаналіз, високоефективну рідинну хроматографію, іонну хроматографію, електротермічну атомно-абсорбційну спектрометрію та ін.

1.3. Концентрування та розділення Pr(III), Gd(III), Yb(III)

Низькі концентрації іонів Pr(III), Gd(III), Yb(III) в реальних об'єктах за присутності різноманітних речовин значно ускладнюють їх пряме визначення. Щоб отримати точні та достовірні результати, необхідне попереднє концентрування РЗЕ та відділення від матриці. Концентрування підвищує чутливість визначення на кілька порядків, покращує точність, знижує межу виявлення і мінімізує вплив матриці [48]. Сьогодні найбільш широко вживаними методами розділення і концентрування лантаноїдів є: співосадження, рідинна екстракція, твердофазова екстракція [49].

Співосадження є одним з традиційних методів розділення і концентрування РЗЕ. Він дозволяє відділяти слідові кількості лантаноїдів зі складних зразків. Як колектори (співосадники) для співосадження Pr(III), Gd(III), Yb(III) використовуються їхні гідроксиди, оксалати, фториди або металоорганічні хелати. Автори [50] використовували $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для співосадження РЗЕ з ґрунтових вод, при цьому була видалена значна частина

елементів матриці і досягнутий 15-кратний фактор збагачення РЗЕ. Описаний спосіб [51] визначення РЗЕ у силікатних породах. Спочатку гірську породу розкладали, нагріваючи з сумішшю HF і HClO_4 , а потім РЗЕ осаджували у вигляді оксалатів з кальцієм, як елементом-колектором. Для концентрування РЗЕ при аналізі зразків ґрунтів використовувався метод співосадження слідових кількостей РЗЕ за допомогою $\text{Ti}(\text{OH})_4\text{-Fe}(\text{OH})_3$ [52]. Співосадження є найбільш простим та дешевим способом концентрування та розділення лантаноїдів, але воно не завжди є ефективним. Часто визначувані компоненти осаджуються не повністю, а також можуть співосаджуватися інші іони, що заважатимуть аналізу.

Рідинна екстракція є одним з поширених методів розділення та концентрування лантаноїдів. Цей метод є простим і універсальним, поєднується з різноманітними методами визначення. Рідинна екстракція зазвичай використовується для групового відокремлення РЗЕ або для відокремлення індивідуальних РЗЕ з метою покращення чутливості та селективності аналізу. Важливими чинниками, що впливають на розділення та концентрування лантаноїдів методом рідинної екстракції є: вибір екстрагенту, концентрація екстрагенту, оптимальне рН, вплив макрокомпонента, який не екстрагується [49]. Коефіцієнт розподілу залежить від хімічних реакцій, які відбуваються в обох фазах (хелатування, дисоціація, іонна асоціація, полімеризація, сольватація, гідроліз) [48]. Обраний екстрагент повинен характеризуватися селективністю, низькою розчинністю у воді, високою екстракційною здатністю, бути стійким та безпечним.

Для розділення та концентрування застосовуються різноманітні екстрагенти: нейтральні фосфорні сполуки (алкілфосфати), кислотні фосфорні сполуки (алкілфосфатні кислоти), оксигеновмісні органічні сполуки (спирти, кетони, карбонові кислоти, естери), нітрогеновмісні органічні сполуки (аміни), хелати (оксими, β -дикетони, 8-гідроксихінолін) тощо [49].

Для концентрування $\text{Yb}(\text{III})$ з водних розчинів автори [53] використали як хелатуючий агент ПАН. Розроблена методика визначення РЗЕ у ґрунтах і природних водах після їхнього екстрагування за допомогою суміші

диметилгептил метил фосфату та 1-феніл-3-метил-4-бензоїл-піразалону-5 [54]. В обох випадках фактор концентрування становив 10. Біс(2-етилгексил) фосфатна кислота була використана для концентрування лантаноїдів та відокремлення їх від сольових розчинів з подальшою реекстракцією 6 М HCl [55]. Однак такий метод підготовки зразків дав невисокий фактор концентрування.

Хоча рідинна екстракція досить часто використовується для концентрування та розділення РЗЕ, вона має ряд недоліків, а саме: низький фактор збагачення, можливість співекстракції мікро- та макрокомпонентів, утворення емульсій в процесі екстракції, використання токсичних органічних реагентів, необхідність багатошарової екстракції при визначенні слідових кількостей РЗЕ та ін.

Рідинна мікроекстракція порівняно з традиційною рідинною екстракцією є більш екологічною, бо використовуються дуже малі кількості розчинників (кілька мікролітрів), операції є більш простими, і забезпечується вищий фактор збагачення [49]. Цей метод концентрування використовується у фармацевтичному аналізі, моніторингу навколишнього середовища та продуктів харчування [56-58].

Міцелярна екстракція є однією з форм рідинної екстракції, яка базується на вилученні речовин з водних розчинів фазами неіонних ПАР при певній температурі (температурі помутніння) [49, 59]. Метод ефективно застосовується для концентрування та розділення лантаноїдів, оскільки досягаються високі коефіцієнти концентрування та ступені вилучення мікрокомпонентів при використанні невеликого об'єму проби. Розроблені методики міцелярно-екстракційного концентрування слідових кількостей РЗЕ. В якості неіонних ПАР використовували Triton X-114, а як комплексанти металів – 8-гідрохінолін [60], N,N,N',N'-тетраізопропіл дигліколамід [61], 1-(2-теноїл)-3,3,3-трифлуорацетон [62]. Міцелярна екстракція підвищує чутливість аналітичних методик на 1-2 порядки. Однак, незважаючи на всі переваги даного методу концентрування, необхідність нагрівання розчинів ПАР обмежує його застосування для концентрування іонів металів, що легко гідролізують.

Недоліки вищезгаданих методів розділення та концентрування в значній мірі усуває твердофазова екстракція.

1.4. Метод твердофазової екстракції

В останні роки при попередньому концентруванні РЗЕ та відокремленні їх від матриці все більшої популярності набуває метод твердофазової екстракції. ТФЕ підвищує чутливість та селективність методів визначення, оскільки аналіт закріплюється на твердому сорбенті, а потім десорбується невеликим об'ємом розчинника [49, 63, 64]. Цей метод має ряд переваг, порівняно з іншими методами концентрування: високі фактори збагачення та вилучення, швидке розділення фаз, невикористання або незначне використання токсичних органічних розчинників, можливість комбінування з різними методами визначення, невисока вартість, легка автоматизація та простота в експлуатації [65, 66]. Метод ТФЕ широко застосовується для вилучення лантаноїдів та інших металів з технологічних розчинів та відходів [67, 68].

Здійснити сорбцію можна двома способами (статичним та динамічним). Динамічний варіант сорбції є поширенішим, при цьому через шар нерухомого сорбенту пропускають досліджуваний розчин. Про вміст мікрокомпонента судять після його десорбції. Концентрування відбувається до тих пір, поки концентрація мікрокомпонента не перевищує певний пороговий рівень, що вказує на досягнення максимальної ємності сорбента (так званий «проскок»). У статичному варіанті концентрування розподіл речовини між сорбентом та розчином досягається шляхом одночасного контакту всього розчину з усім сорбентом при перемішуванні впродовж певного часу. На досягнення стану рівноваги вказує постійна концентрація розчину [69].

Важливе значення в ТФЕ мають сорбенти. Для концентрування мікроелементів сорбенти повинні мати велику питому поверхню, бути хімічно та фізично стійкими, легко регенеруватися, діяти вибірково, мати добру сорбційну здатність, процеси сорбції та десорбції мають проходити швидко. Для концентрування та вилучення РЗЕ використовують різноманітні сорбенти.

Найчастіше це – силікагелі, хелатні та іонообмінні смоли, магнітні матеріали, синтетичні полімери, вуглецеві сорбенти, синтетичні та натуральні цеоліти тощо [47-49, 63, 64, 70, 71]. Механізм сорбції залежить від природи сорбенту і здійснюється шляхом фізичної адсорбції, комплексоутворення або іонного обміну [48, 63, 71].

Опубліковано чималу кількість праць, у яких описується застосування ТФЕ для концентрування та розділення лантаноїдів, зокрема Pr(III), Gd(III) та Yb(III).

Сорбенти на основі кремнезему мають пористу структуру, хороші механічні властивості, є хімічно інертними, кислотно- та термостійкими, але в лужних розчинах їх структура може руйнуватися [63, 72]. Для покращення сорбційних характеристик силікагелів на їхній поверхні іммобілізують органічні функціональні групи. Автори [73] використали силікагель, модифікований 1,2,5,8-тетрагідроксиантрахіноном для концентрування РЗЕ з природних вод. Запропонований метод має фактор концентрування 320-450, а ступінь вилучення становить 80%. Описаний метод концентрування на основі 1-феніл-3-метил-4-бензоїлпіразол-5-он закріпленому на силікагелі [74]. Адсорбційна ємність щодо Yb становить 0,239 ммоль/г, максимальний ступінь вилучення досягається при рН 5-8. Нанопористий силіцій(IV) оксид модифікований 2- (2- нітробензиліденаміно) гуанідином пропонується для розділення та концентрування деяких іонів лантаноїдів [75]. Фактор концентрування цього методу – 100, а максимальна ємність становить 131,2 мкг Yb³⁺ на 5 мг сорбенту. Автори [76] синтезували адсорбент, що складається з силікагелю модифікованого дигліколевою амінокислотою. Таке модифікування значно збільшило питому поверхню адсорбенту.

Для ТФЕ часто використовують кремнеземи з прищепленими алкільними групами. Іони РЗЕ спочатку переводять у комплекси з органічними лігандами, а потім адсорбують на таких кремнеземах, або органічний ліганд закріплюється на поверхні алкілмодифікованих кремнеземів, а потім РЗЕ сорбуються на його поверхні [64]. Автори [77] комплекси Gd з 2-(5-бромо-2-піридилазо)-5-

діетиламінофенолом сорбували у C_{18} картриджі, при цьому був досягнутий дуже великий фактор концентрування Gd – 1000. Це дало змогу знизити межу виявлення гадолінію у водопровідній воді до 80 пг/л. Для попереднього концентрування Gd та Pr зі зразків річкової води застосовували картриджі C_{18} модифіковані етилгексилфосфатами [78].

Останнім часом у методі твердофазової екстракції широке застосування знаходять наноматеріали на основі вуглецю [63, 67]. Вуглець має багато алотропних модифікацій, таких як графіт, фулерен, графен, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві нановолокна та ін. Високі сорбційні властивості вуглецевих наночастинок зумовлені наявністю у них графітової поверхні, яка є хорошим сорбентом з великою питомою поверхнею. При окисненні в жорстких умовах на вуглецевій поверхні з'являються гідроксильні, карбоксильні та карбонільні групи, що покращує її іонообмінні властивості, а також збільшує можливість подальшої модифікації та функціоналізації різними органічними молекулами [63]. У праці [79] проаналізовано застосування різних наноматеріалів як сорбентів для ТФЕ у біоаналізі.

Автори [80, 81] використовували для концентрування РЗЕ з морської води багатостінні вуглецеві нанотрубки. Адсорбційна ємність неокиснених нанотрубок була на порядок меншою, ніж окиснених [80]. Фактор концентрування становить 50, а сорбційна ємність – 9,93 та 8,57 мг/г для Gd та Yb відповідно [81]. Вуглецеві нановолокна також виявились хорошими сорбентами, що використовувались для розділення та концентрування РЗЕ в реальних об'єктах з вилученням більше 90% і 25-кратним фактором концентрування [82]. Для підвищення сорбційної ємності та покращення селективності вуглецевих наноматеріалів проводять їх функціоналізацію органічними речовинами [83].

Використання вуглецевих нанотрубок та нановолокон як сорбентів має ряд недоліків, серед яких є тривалість процесу через невисоку швидкість дифузії та масообміну в порах сорбенту. Значно скорочує час екстракції магнітна твердофазова екстракція, яка ґрунтується на використанні магнітних макро- і

мікрочастинок як адсорбентів. Автори [84] пропонують використовувати магнітний нанокompatитний сорбент, що складається з наночастинок активованого вугілля та оксиду феруму для попереднього концентрування комплексів деяких лантанідів з 4-(2-піридилазо)-резорцином. Селективний адсорбент для розділення та концентрування лантаноїдів синтезовано на основі ді(2-етилгексил)фосфатної кислоти, яка прищеплена до магнітних наночастинок, що містять оксиди феруму та титану [85].

Для концентрування та розділення РЗЕ перспективними є сорбенти на основі графену та оксиду графену. Графен має дуже велику питому площу поверхні (теоретичне значення $2630 \text{ м}^2/\text{г}$) [86], він може легко модифікуватися функціональними групами, що підвищує селективність сорбенту. Графен оксид є окисненою формою графену і має низку реакційноздатних оксигеновмісних функціональних груп [67], тому він може зв'язуватися з іонами металів. Автори [87] досліджували сорбцію РЗЕ на листах оксиду графену. Адсорбційна ємність була досить високою, зокрема для Gd та Yb – 226 і 136 мг/г відповідно. Новий сорбент на основі окисненого оксиду графену був використаний для концентрування РЗЕ методом ТФЕ з питної води [88]. Такий метод концентрування забезпечив високі фактори збагачення (~ 45) та вилучення ($\sim 90\%$). Для покращення сорбційних характеристик оксиду графену його модифікували оксидом титану TiO_2 [89]. Цей композит був використаний для розділення та концентрування РЗЕ та важких металів в природних водах та мулі. Сорбент на основі оксидів графену та титану показав високу адсорбційну ємність щодо іонів металів, хімічну та термічну стійкість.

У [90] описаний метод магнітної твердофазової екстракції з використанням композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{поліанілін-графен оксид}$ для визначення РЗЕ у чайних листках та природних водах.

При аналізі промислових і природних об'єктів як ефективні сорбенти РЗЕ часто застосовуються хелатні та іонообмінні смоли. Високі селективність та сорбційна ємність таких сорбентів зумовлена здебільшого природою прищеплених функціональних груп на полімерному носії. Як хелатуючі агенти

використовували 2,6-піридилдикарбоксальдегід [91], фторований β -дикетон [92], імінодіацетат [93, 94], етилендіамінтетраацетатну кислоту (ЕДТА) [95], 2,6-діацетилпіридин [96] та ін.

Синтезовано співполімер стирен-дивінілбензену хімічно модифікований алкілфосфіноювою кислотою для концентрування слідових кількостей РЗЕ з морської води [97]. Для всіх РЗЕ фактор концентрування становив ~ 400 . Автори [98] створили хелатну смолу шляхом іммобілізації 4-(2-тіазолілазо) резорцину на Хромосорбі 106 та дослідили адсорбцію РЗЕ на ній. Даний сорбент має високу сорбційну здатність щодо РЗЕ, зокрема Pr – 101 мкмоль/г, Gd – 96,4 мкмоль/г, Yb – 87,5 мкмоль/г. Досліджувалась адсорбція Pr(III) з водних розчинів за допомогою сильнокислотної катіонообмінної смоли, яка виявилась ефективним сорбентом для концентрування та вилучення цього металу з природних і металургійних об'єктів [99]. Для селективного концентрування гадолінію з різноманітних матриць запропоновано використовувати макропористі співполімери етиленглікольдиметакрилату та метакрилової кислоти, що містять іммобілізовані молекули алізарину червоного S [100]. Отримані сорбенти мають велику площу поверхні – 410 та 500 м²/г, а максимальна сорбційна ємність щодо Gd становила 19,4 та 14,9 мг/г відповідно. Для вилучення та концентрування РЗЕ з розчинів нітратної кислоти автори [101] синтезували смолу шляхом просочення та іммобілізації біс(2-етилгексил) фосфатної кислоти в макропористі частинки на основі кремнезему. Одержаний сорбент є кислотно- і термостійкий та має високу сорбційну здатність (0,315 ммоль/г щодо Gd). Високий фактор концентрування (200-300) досягнутий при використанні іоноселективного полімеру, який був одержаний закріпленням 6,6,6-трифлуор-2,5-діоксо-4-(тіофен-2-карбоніл) гексилфосфінової кислоти до співполімеру полістирен-дивінілбензену [102].

Для концентрування слідових кількостей РЗЕ також використовують синтетичні та природні цеоліти. Механізм концентрування іонів лантаноїдів цеолітами здійснюється або шляхом іонного обміну, або за рахунок адсорбції гідролізованих форм металів. Синтетичні цеоліти мають велику площу поверхні,

значний об'єм пор, не мають домішок і можуть бути спеціально синтезовані з заданими фізико-хімічними властивостями. Найпоширеніші синтетичні цеоліти – це цеоліти А, Х і Y [103, 104].

Автори [105] досліджували сорбційну ефективність різних синтетичних цеолітів (морденіту, цеоліту Y та цеоліту Beta) щодо кількох РЗЕ. Метод концентрування та вилучення РЗЕ зі зразків природних вод є швидким і при цьому досягається досить високий фактор концентрування – 50. Описано адсорбцію лантаноїдів на цеоліті Y [106] та синтетичному морденіті [107].

Незважаючи на те, що синтетичні цеоліти мають хороші адсорбційні властивості, вони поступаються стійкістю до дії кислот та високих температур природним цеолітам. Крім того, виробництво синтетичних цеолітів є недешевим. Тому виникає потреба в дослідженні властивостей природних цеолітів, які б ефективно заміняли синтетичні.

1.5. Природні цеоліти – ефективні сорбенти слідових кількостей речовин

Природні цеоліти знаходять різноманітне застосування в електроніці, сільському господарстві, медичній діагностиці, каталізі й адсорбції завдяки тому, що вони мають унікальні пористі властивості [108]. На сьогодні відомо близько 60 типів природних цеолітів, серед них найбільше застосування отримали клиноптилоліт, морденіт, шабазит та філіпсит [109].

Цеоліти є алюмосилікатами з кристалічною структурою, що утворена тетраедрами, в центрі яких знаходяться катіони Al^{3+} та Si^{4+} . Кожен катіон оточений чотирма атомами Оксигену (Рис. 1.1.) [103].

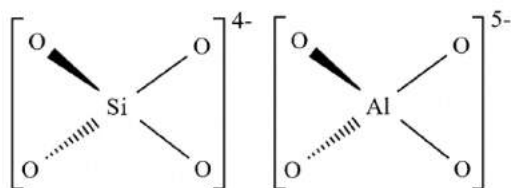


Рис. 1.1. Тетраедри, які утворюють одиничні блоки цеоліту

Ці тетраедри з'єднані через атоми Оксигену у тримірний каркас, що містить відкриті порожнини та канали. Вхід у порожнини обмежений вузькими отворами – вікнами, розміри яких співмірні з розмірами молекул. У порожнинах і каналах знаходяться катіони лужних та лужноземельних металів (зазвичай Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), групи OH^- та молекули води. Катіони, що є в каналах, здатні до іонного обміну (Рис. 1.2.) [103, 110].

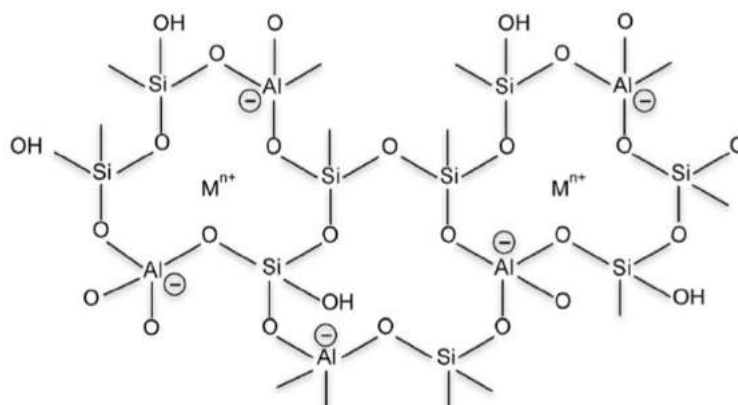


Рис. 1.2. Двовимірне зображення структури цеоліту

Негативний заряд каркасу компенсується катіонами, що є в порожнинах та каналах. Алюмосилікатний каркас є найбільш стабільною складовою частиною і визначає тип структури цеоліту [111]. Більшість природних цеолітів є вулканічного походження та мають загальну хімічну формулу: $\text{M}_{x/n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}] \cdot p\text{H}_2\text{O}$, де M – (Na , K , Li) і/або (Ca , Mg , Ba , Sr), n – заряд катіону; $y/x = 1-6$, $p/x = 1-4$. Така пориста структура цеолітів зумовлює їхні унікальні властивості: адсорбційні, іонообмінні та молекулярно-ситові [112, 113]. Молекулярні сита дозволяють лише молекулам певного розміру, які є меншими за діаметр пор, проходити у канали, тоді як більш великі молекули затримуються. На відміну від більшості алюмосилікатів, природні цеоліти виявляють високу адсорбційну здатність за низької концентрації речовини, що адсорбується [114].

Особливі властивості природних цеолітів зумовлюють їх широке використання в різних галузях, зокрема для очищення вод, промислових стоків, повітря, ґрунтів, біологічних проб, концентрування, розділення та відокремлення важких, лужних та лужноземельних металів, а також адсорбції газів.

Автори [115] пропонують використовувати природні цеоліти для розділення газів та очищення повітря. Встановлено, що цеоліти поглинають найкраще слідові кількості газів, такі як N_2O , NO , CO_2 , N_2 , H_2S , SO_2 та CO . Проблемі вилучення важких металів з об'єктів навколишнього середовища за допомогою природних цеолітів присвячено багато праць. Автори [116] досліджували адсорбцію Pb^{2+} на природному філіпситі. У [117] застосовували природний сколесит для вилучення Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} та Mn^{2+} зі стічних вод. З радіоактивних стічних вод вилучали цезій [118] та уран [119] за допомогою природних цеолітів. Для вилучення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} з вод також використовували сколесит [120]. Автори [121] за допомогою природних цеолітів вилучали РЗЕ з промислових стічних вод. Природні цеоліти часто застосовують для видалення йонів амонію з стічних і природних вод [122, 123]. Сорбційна ємність цеолітів щодо NH_4^+ є в межах 2,7-30,6 мг/г [111].

Однак природні цеоліти не є добрими сорбентами аніонів через надлишок негативного заряду на їхній поверхні, а також більшості органічних речовин. Тому, для видалення аніонів та органічних сполук з вод, поверхня цеоліту модифікується неорганічними солями або поверхнево-активними речовинами. Це призводить до утворення на поверхні окси-гідроксидів, які при адсорбції утворюють стійкі комплекси з аніонами й органічними речовинами [124, 125]. Приклади використання природного морденіту для вилучення фенолу, нафталену та гумінової кислоти описані в [126]. Автори [127] застосовували природні цеоліти для сорбції продуктів перегонки нафти.

У стічних водах у великих кількостях присутні аніони, серед яких є надзвичайно токсичні. Природні цеоліти застосовувалися для вилучення F^- [128] та CN^- [129], PO_4^{3-} [125], CrO_4^{2-} та $\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$ [130], $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$ та HAsO_4^- [131].

В оглядовій статті [132] описується застосування в медицині різних матеріалів на основі клиноптилоліту, які мають детоксикаційний, імуномодельючий та антиоксидантний ефект.

Отже, природні цеоліти та їх модифіковані форми є дешевими ефективними сорбентами катіонів амонію, важких металів, газів, аніонів та

органічних речовин. Різні типи природних цеолітів з різних родовищ виявляють різну адсорбційну ємність.

1.6. Клиноптилоліт – найпоширеніший природний цеоліт

Найпоширенішим природним цеолітом є клиноптилоліт. Його родовища є в різних частинах світу, зокрема і в Україні (Закарпаття, Крим). Склад клиноптилоліту може бути охарактеризований такою ідеалізованою формулою: $(K_2, Na_2, Ca)_3 Al_6 Si_{30} O_{72} \cdot 21 H_2 O$ [111]. У структурі клиноптилоліту є три типи каналів. Канали А утворені десятичленними кільцями тетраедрів $[AlO_4]^{5-}$ та $[SiO_4]^{4-}$, канали типу В – восьмичленними. А і В кільця розміщені паралельно осі *c*. Канали типу С утворені іншою групою восьмичленних кілець, які паралельні осі *a*. У каналах А і В зосереджено близько 80% обмінних катіонів клиноптилоліту (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Кількісне співвідношення між цими катіонами залежить від типу клиноптилоліту [112, 133]. Розрізняють високосиліцієві утворення цього мінералу з мольним співвідношенням $Si/Al = 4,5-5,0$ і низькосиліцієві утворення з мольним співвідношенням $Si/Al = 4,4-4,0$. У високосиліцієвому клиноптилоліті основними катіонами обмінного комплексу мінералу є катіони Na^+ та K^+ . Низькосиліцієві різновиди клиноптилоліту є кальцієвими утвореннями [133]. Завдяки високому вмісту Si, кристалічний каркас клиноптилоліту є термостійким (до 700-800°C), а також стійким до агресивних середовищ та іонізуючого випромінювання [112, 114].

За об'ємом вільного внутрішньокристалічного простору клиноптилоліт відносять до середньопористих цеолітів (пористість ~ 30%), а питома поверхня становить близько 10^5 см²/г [112].

Клиноптилоліт виявляє молекулярно-ситові властивості до різноманітних газоподібних і рідких речовин. Цей мінерал має високі значення швидкості поглинання і адсорбційної ємності. Основна частина адсорбційної ємності припадає на внутрішньокристалічний об'єм, на зовнішній поверхні кристалів адсорбується ~ 1% речовини [112].

Широка область використання клиноптилоліту зумовила вивчення його іонообмінних властивостей. Наявність в структурі клиноптилоліту відкритих порожнин і каналів, в яких розміщені обмінні катіони, сприяє легкому іонному обміну навіть при низьких температурах. Іонообмінна ємність цього цеоліту становить 2,0-2,6 ммоль-екв/г [134]. Перебіг іонообмінних реакцій на клиноптилоліті сильно залежать від фізико-хімічних властивостей обмінних катіонів, в першу чергу від їх заряду, розміру, будови електронної оболонки, здатності до гідратації. Клиноптилоліт має виражену селективність до великих катіонів одно- та двовалентних металів [135]. У природі існують три основні іонообмінні форми клиноптилоліту – натрієва, калієва і кальцієва. Заміщення одних позакаркасних катіонів на інші призводить до зміни деяких фізичних властивостей цеоліту. Наприклад, форми з переважаючим вмістом калію і натрію є більш стійкими до високих температур, тоді як кальцієві форми частково розкладаються при нагріванні до 500°C [114]. Ряд селективності клиноптилоліту має такий вигляд: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [136]. На перший погляд, цей ряд є безсистемним і не підтверджує загальну закономірність збільшення селективності зі зростанням розміру протіона. Однак, якщо за подібністю фізико-хімічних властивостей ці катіони розділити на кілька груп, то виявлена залежність строго підтверджується: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$; $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$; $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Таким чином, селективність природного клиноптилоліту для кожної групи з близькими властивостями прямо пропорційна іонному радіусу.

Подібні ряди селективності встановлені авторами [137]: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$; $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Автори [138] вивчали адсорбцію катіонів важких металів на клиноптилоліті і виявили, що сорбція залежить від густини заряду та радіуса гідратованого іона. Встановлено такий ряд селективності: $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Вода, яка міститься в порожнинах та каналах клиноптилоліту може видалятися в широкому діапазоні температур, не порушуючи структуру цеоліту. Автори [139] вивчили термодесорбцію води з поверхні морденіту та

клиноптилоліту методом термогравіметричного аналізу. Виявлено, що процес термодесорбції води з цеоліту має стадійний характер. На першій стадії ($\leq 100^\circ\text{C}$) видаляється (випаровується) поверхнева плівка рідкої води. Це зовнішньодифузійна область процесу термодесорбції, в якій видаляється лише 1-2% вологи, зв'язаної з цеолітом. Друга стадія ($100-180^\circ\text{C}$) робить найбільш суттєвий вклад у процес термодесорбції. На цій стадії видаляється капілярно зв'язана вода з капілярів та мезопор. Швидкість процесу визначається швидкістю дифузії парів води з внутрішньої структури цеоліту. Це область внутрішньої дифузії, при якій видаляється $\sim 75\%$ від загальної маси води, зв'язаної цеолітами. Крім капілярно зв'язаної води, на цьому етапі частково видаляється лігандна вода, яка є фізично адсорбованою на адсорбційних центрах цеоліту. На третій стадії ($>180^\circ\text{C}$) видаляється вода, адсорбційно зв'язана з активними центрами поверхні цеоліту. У даному випадку кінетика процесу визначається природою активних центрів, а також енергією взаємодії адсорбованих молекул з поверхнею адсорбента. Тому процес термодесорбції води може охоплювати кілька послідовних стадій видалення різних видів адсорбованої води, а саме: видалення лігандної води, видалення ізольованих молекул води з поверхні, видалення хімічно зв'язаних з поверхнею гідроксильних груп (дегідроксилювання).

Під час дегідратації цеолітів відбувається зміщення обмінних катіонів, а це впливає на переріз каналів [114]. Попередня термічна обробка цеолітів змінює їхні адсорбційні властивості.

1.7. Модифікація природних цеолітів

Адсорбційні характеристики цеоліту залежать від його структури, хімічного складу, співвідношення Si/Al, кількості та типу обмінних катіонів [111]. Для покращення фізико-хімічних та аналітичних властивостей цеолітів часто проводять їх хімічне модифікування, яке полягає у збільшенні розмірів внутрішніх порожнин та каналів або створенні на поверхні адсорбційно-активних центрів. Модифікація може здійснюватися різними неорганічними та органічними речовинами. Процес модифікування може проходити одноетапно

(наприклад, іонний обмін), або в декілька етапів, які включають катіонний обмін, окиснення чи відновлення [140].

Найбільше публікацій присвячено кислотній модифікації цеолітів, при якій утворюється Н-форма цеоліту. Під час обробки цеоліту кислотами спочатку проходить декатіонування, далі відбувається деалюмініування каркасу, а на завершальному етапі може руйнуватися каркас з утворенням аморфної фази. Ряд, який відображає порядок і ступінь вилучення обмінних катіонів та катіонів з каркасу цеоліту має вигляд: $\text{Si} < \text{Al} \ll \text{K} < \text{Ca} < \text{Na}$. Такий порядок відповідає зменшенню міцності зв'язків атомів та визначається фізико-хімічними властивостями іонів та кристалохімічними особливостями цеоліту [113, 114]. Міцність зв'язків, переважно, залежать від радіуса катіона та розміру його гідратної оболонки, заряду катіону і розташування в структурі цеоліту. Іони натрію вилучаються значно легше від інших, бо мають невеликий радіус та заряд, а також розміщені в доступних місцях. Іони калію здебільшого знаходяться в найменш доступних місцях. Оскільки іони алюмінію знаходяться в каркасі цеоліту, то їх вилучення має супроводжуватися розривом зв'язків $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ і заміщенням Al^{3+} на чотири гідроксильні групи (Рис. 1.3) [141].

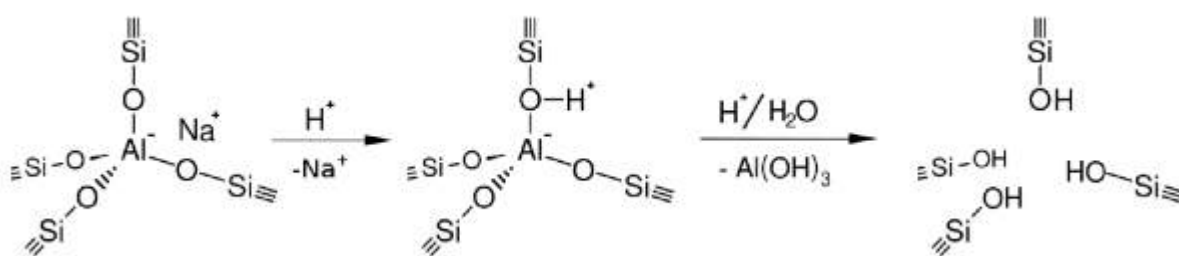


Рис. 1.3. Схематичне зображення реакцій природних цеолітів у сильно кислотному середовищі.

Автори [142] досліджували процес кислотного модифікування клиноптилоліту за допомогою рентгенофазового аналізу. Під час обробки клиноптилоліту 5% розчином сульфатної кислоти відбувається видалення обмінних катіонів (декатіонування) без руйнування каркасу цеоліту. Коли ж клиноптилоліт модифікували 25% розчином H_2SO_4 , мало місце часткове деалюмініування каркасу адсорбенту.

У роботі [143] порівнювали механізми сорбції іонів Cd^{2+} на мексиканському природному та кислотно модифікованому клиноптилоліті. Модифікація проводилася розчинами сульфатної кислоти різної концентрації (0,1-1 М). Встановлено, що обробка клиноптилоліту кислотою спричиняє структурні зміни цеоліту, оскільки сприяє вивільненню іонів алюмінію з цеолітного каркасу і збільшення співвідношення Si/Al . Природний клиноптилоліт показує найбільшу сорбційну здатність порівняно з модифікованими формами. Автори пояснили це тим, що після модифікації спостерігається зменшення вмісту обмінних катіонів, тому зменшується іонообмінна ємність клиноптилоліту щодо Cd^{2+} .

Процеси, які відбуваються під час кислотної модифікації закарпатського клиноптилоліту, детально описані в [144]. Автори встановили, що при модифікації клиноптилоліту 0,5-1 М розчинами кислот відбувається, переважно, іонний обмін без істотного деалюмінування цеоліту. Ступінь вилучення алюмінію становив 1,16-1,46% (мас.). У даному випадку може розчинятися алюміній оксид, що є на поверхні зерен клиноптилоліту, а також незначна частина нестійких у кислотному середовищі тетраедрів $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Частина іонів Al^{3+} , які утворюються в результаті розчинення алюмооксигенових тетраедрів, переходять в обмінне положення [137, 144]. Істотне деалюмінування цеоліту з помітним впливом на його структуру відбувається при модифікації розчинами кислот з концентрацією ≥ 2 моль/л [114, 144]. Максимальна сорбційна ємність Н- клиноптилоліту стосовно Cd^{2+} спостерігається при обробці цеоліту 1 М розчином HCl .

Автори [145] досліджували вплив модифікації австралійського клиноптилоліту різними кислотами (0,97 М HCl ; 1,25 М HNO_3 ; 1,43 М H_2SO_4 ; 1,39 М CH_3COOH) на фізичні характеристики цеоліту, такі як площа поверхні, діаметр пор, об'єм пор, кристалічність, термічну стійкість. Модифікація проводилась при температурі 90°C. Найбільш суттєво збільшувались площа поверхні та розмір пор при обробці цеоліту хлоридною кислотою. Модифікація нітратною та сульфатною кислотами також значно впливає на фізичні

характеристики клиноптилоліту. Однак, льодяна ацетатна кислота практично не змінила поверхні зразків цеоліту. Зразки клиноптилоліту, модифіковані H_2SO_4 , проявляли втричі більшу адсорбційну здатність стосовно органічного барвника Disperse Blue 26 порівняно зі зразками, що були оброблені іншими кислотами. Клиноптилоліт, модифікований CH_3COOH , мав найменшу адсорбційну здатність. Автори [146] також підтверджують факт, що слабкі кислоти мають мінімальний вплив на поверхню цеоліту.

У роботі [147] досліджувались зразки мексиканського клиноптилоліту, оброблені розчинами сульфатної кислоти різних концентрацій. Хімічний склад цеоліту значно змінився після кислотної модифікації. Повне видалення іонів Na^+ та Mg^{2+} спостерігається при обробці цеоліту 0,1 М та 0,2 М H_2SO_4 , відповідно, тоді як кількість іонів Ca^{2+} і K^+ зменшується із збільшенням концентрації кислоти. Очевидно, що іони H^+ переважно обмінюються на іони Na^+ та Mg^{2+} , а не Ca^{2+} і K^+ . Крім того, із збільшенням концентрації кислоти, збільшується співвідношення Si/Al , це пов'язано із вилученням алюмінію з каркасу цеоліту.

Іншим способом отримання Н-форми цеоліту є прожарювання амонійних форм до 500°C . При цьому відбувається розклад іону NH_4^+ на амоніак та іон H^+ , який утворює з атомами кисню гідроксильні групи [137, 144, 148, 149]. При такій модифікації процеси деалюмінівання відсутні. Автори [144] показали, що кислотно модифікований клиноптилоліт має вищу сорбційну здатність стосовно Cd^{2+} порівняно з Н-клиноптилолітом, який отримали з його NH_4 -форми. Отримати Н-клиноптилоліт з його амонійної форми можна лише прожарюванням зразка сорбенту, що викликає різке зниження його сорбційної здатності.

Шляхом іонного обміну цеоліти модифікуються іонами металів. У результаті цього можуть покращуватися адсорбційні та каталітичні характеристики цеолітів. Так, в роботі [150] досліджували сорбцію важких металів на модифікованих Na-, K- та Ca-формах клиноптилоліту. Виявлено, що модифікація покращила іонообмінні характеристики цеоліту по відношенню до Ni^{2+} , Pb^{2+} і Cd^{2+} . При цьому, сорбція на Na-формі була ефективнішою, ніж на K-

та Са-формах. Автори [151] модифікували природний клиноптилоліт катіонами лужних (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), лужноземельних (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) та перехідних металів (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ce^{3+}). Встановлено, що модифіковані зразки клиноптилоліту мають широкий спектр адсорбційних характеристик.

У роботі [152] досліджували можливість використання модифікованого іонами Fe(III) клиноптилоліту для вилучення сполук арсену. Клиноптилоліт, модифікований іонами Fe(II) , виявився хорошим сорбентом Cr(VI) [153]. Цеоліти, модифіковані іонами аргентуму, як правило, мають антибактеріальний ефект [154, 155] і застосовуються в біологічних дослідженнях. У роботі [156] пропонується модифікувати цеоліт гідратованим оксидом алюмінію і використовувати його для одночасного вилучення фосфатів і йонів амонію з водних розчинів. Автори [157] модифікували природний клиноптилоліт манган(IV) оксидом та сорбували на ньому сполуки арсену.

Крім того, цеоліти можна модифікувати використовуючи комбінацію кількох катіонів, наприклад, суміші La^{3+} , Al^{3+} та ZrO^{2+} [128], або суміші Fe^{3+} та Mn^{2+} [158].

Як вже зазначалось, природні цеоліти, зазвичай, погано сорбують органічні речовини, а також мають низьку спорідненість до аніонів. Модифікація органічними речовинами значно змінює властивості поверхні цеоліту і дозволяє сорбувати аніони, полярні чи неполярні молекули. Органічно модифіковані цеоліти зазвичай отримують шляхом обробки різноманітними речовинами, такими як катіонні ПАР, полімери, аміни [124, 140].

Автори [159] дослідили механізм модифікації цеолітів катіонними ПАР. Під час модифікації проходить заміщення обмінних катіонів цеоліту катіонами ПАР. Такий обмін відбувається лише на поверхні цеоліту, оскільки внутрішні канали сорбенту є недоступними для великих молекул ПАР. Якщо концентрація ПАР низька, то на зовнішній поверхні цеоліту утворюється стійкий мономолекулярний шар. Завдяки цьому цеоліт може сорбувати органічні молекули. Якщо ж концентрація ПАР є вищою, ніж критична концентрація

міцелоутворення, то утворюється поверхневий бімолекулярний шар. У цьому випадку поверхня цеоліту набуває позитивного заряду і може сорбувати аніони.

Найбільш часто з катіонних ПАР для модифікування цеолітів використовують гексадецилтриметиламоній (ГДТМА) [160-163]. Крім ГДТМА, модифікаторами цеолітів є інші тетраалкіламонійні солі: тетраетиламоній [159], октадецилдиметилбензиламоній [164], бензилдиметилтетрадециламоній [163], а також цетилпіридиній [165].

Впродовж останнього десятиліття досліджувалась модифікація цеолітів полімерами, серед них хітозан [166], поліпірол [167], поліанілін [168]. Модифіковані полімерами цеоліти мають надзвичайно корисні характеристики, такі як висока сорбційна ємність та наявність багатofункціональних груп.

Автори [169] обробляли природний клиноптилоліт первинними амінами, а саме 1-додецилміном, 1-гексадециламіном та олеїламіном. Модифікований таким чином клиноптилоліт використовували для вилучення хромат-іонів з розчинів.

1.8. Природні цеоліти в аналітичній хімії

Через свої адсорбційні, молекулярно-ситові, іонообмінні та каталітичні властивості природні цеоліти знайшли широке застосування в аналітичній хімії. Цеоліти є дешевим і доступним матеріалом, характеризуються високою сорбційною здатністю і селективністю, стійкістю до дії кислот та лугів, механічною міцністю, термічною стійкістю, можливістю регенерації. Ці алюмосилікати можуть бути модифіковані різними методами з метою надання їм бажаних фізичних та хімічних властивостей.

1.8.1. Використання природних цеолітів у методі твердофазової екстракції

Природні цеоліти часто застосовують як сорбенти у методі твердофазової екстракції для концентрування та розділення неорганічних та органічних речовин [109, 111, 170, 171]. З цією метою використовують як природні цеоліти,

так і їхні модифіковані форми. Останнім часом кількість публікацій про застосування природних цеолітів в аналітичній хімії збільшується.

Вагомих успіхів в дослідженні адсорбційних властивостей природних цеолітів (закарпатських клиноптилоліту і морденіту) та можливостей їхнього застосування як сорбентів в ТФЕ досягли науковці Львівського національного університету ім. Івана Франка. Одна з перших робіт була присвячена використанню природного морденіту для концентрування купруму(II) [172]. Адсорбційні властивості закарпатського морденіту вивчали в динамічних умовах, сорбційна ємність стосовно купруму становила 1,02 мг/мл при рН 6,5 і попередньому прожарюванні цеоліту при 150°C. Природний клиноптилоліт при оптимальних умовах (рН розчину солі Cu^{2+} 7,1; температура прожарювання клиноптилоліту – 140°C) мав дещо нижчу сорбційну ємність щодо купруму – 0,73 мг/г [173].

Адсорбцію кадмію вивчали на природному клиноптилоліті [174], кислотно модифікованому клиноптилоліті [144] та природному морденіті [175, 176]. Динамічна адсорбційна ємність Н-форми клиноптилоліту становить 7,41 мг Cd на 1 г сорбенту, що в 6 разів перевищує значення адсорбційної ємності його природної форми. На думку авторів, таке значне збільшення адсорбційної ємності кислотно модифікованого клиноптилоліту щодо іонів кадмію пояснюється переважаючою роллю іонів гідрогену в обмінному комплексі Н- форми цеоліту. Доступ іонів Cd^{2+} до адсорбційно активних центрів полегшується, бо більшість обмінних позицій займають невеликі за розміром іони H^+ . Адсорбційна ємність морденіту стосовно іонів кадмію складає 3,3 мг/г.

За допомогою клиноптилоліту [177] та морденіту [178] проводили концентрування слідових кількостей хрому. Адсорбційна ємність природного клиноптилоліту стосовно Cr^{3+} становить 3,5 мг/г, а морденіту – 2,4 мг/г. Методом ТФЕ концентрували Рb(II) використовуючи природний [179] та кислотно модифікований [180] клиноптилоліт. Максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно іонів плюмбуму є досить високою – 48,79 мг/г і в 4,5 разів перевищує відповідну сорбційну ємність природної форми цього цеоліту.

В оптимальних умовах фактор концентрування становить 125. Відмінності в сорбційних властивостях кислотно модифікованого клиноптилоліту щодо Pb^{2+} та Cd^{2+} дає можливість селективного концентрування і розділення цих токсичних металів з водних розчинів [180].

У праці [181] у статичних та динамічних умовах вивчено сорбційні властивості природного та кислотно модифікованих форм закарпатського клиноптилоліту стосовно Нікелю. У даному випадку сорбційна ємність природного цеоліту є вищою, ніж клиноптилоліту, який був модифікований розчином 2 М H_2SO_4 . При концентруванні Ni^{2+} з розчинів при рН 11 сорбційна ємність природного клиноптилоліту становить 7,8 мг/г, що перевищує сорбційну ємність щодо цього металу інших цеолітів, таких як китайський Na-морденіт та йорданські фожазит та філіпсит [181].

Автори [182] дослідили можливість використання закарпатського клиноптилоліту під час концентрування іонів Co^{2+} методом твердофазової екстракції. Найефективніше кобальт(II) сорбується на клиноптилоліті при рН 7, водночас при рН 11 сорбція практично відсутня. Це дає можливість розділити іони Co^{2+} та Ni^{2+} , оскільки Ni^{2+} з нейтральних розчинів на цьому алюмосилікаті майже не сорбується. Попереднє нагрівання природного клиноптилоліту до 50°C спричиняє значне зменшення його сорбційної ємності щодо Кобальту, найвищу ємність має непрожарений цеоліт. Подібна температурна залежність спостерігається під час сорбції клиноптилолітом іонів $Pb(II)$ [179] та $Ni(II)$ [181]. Максимальна сорбційна ємність природного клиноптилоліту стосовно Кобальту – 2,24 мг/г.

За допомогою природного та кислотно модифікованого морденіту [183] та природного клиноптилоліту [184] проводили концентрування мангану з водних розчинів. Сорбційна ємність модифікованого морденіту щодо $Mn(II)$ є вдвічі вищою, ніж природного. Проведені дослідження сорбції іонів цинку [185] та стронцію [186] на природному клиноптилоліті.

У роботі [187] представлено способи концентрування $Pd(II)$ на природних та кислотно модифікованих клиноптилоліті та морденіті. З метою підвищення

селективності сорбції паладію на цеоліті, вивчено можливість модифікації клиноптилоліту органічними реагентами, такими як ПАН, хромазурол S, ацетилацетон та діоксим ацетилацетон. Найвищу сорбційну ємність (33,45 мг/г) виявив Н-клиноптилоліт, модифікований ПАНом.

Методом ТФЕ концентрували аргентум, використовуючи природний клиноптилоліт [188], Na-клиноптилоліт [189], та Н-клиноптилоліт [190]. Встановлено, що композиції Ag-клиноптилоліт мають потужну протимікробну дію [188, 189], а також антиканцерогенний ефект [190].

Останні десять років науковці ЛНУ проводять пошук та дослідження ефективних сорбентів РЗЕ на основі природних цеолітів, оскільки методи визначення цих елементів з подібними властивостями потребують ретельної підготовки зразків, яка передбачає концентрування, розділення та вилучення РЗЕ. Найбільш детально вивчена сорбція Tb(III) на різних формах закарпатського клиноптилоліту [191-194]. Тербій ефективно сорбується на цьому цеоліті зі слабколужних розчинів при рН 8,25-8,8 у вигляді катіонних і нейтральних аквагідроксокомплексів. Найефективніше сорбують тербій непрожарені зразки кислотного модифікованого клиноптилоліту [194], зразки природного клиноптилоліту, попередньо прожарені при 350°C [192] та зразки Na-клиноптилоліту, попередньо прожарені при 50°C [193]. Вищу сорбційну ємність виявили модифіковані форми клиноптилоліту: Н-клиноптилоліт – 16 мг/г [194], Na-клиноптилоліт – 9,3 мг/г [193], тоді як сорбційна ємність природного клиноптилоліту стосовно Tb(III) складає 6,1 мг/г [192]. Так як і у випадку тербію, європій краще сорбується на Н-формі клиноптилоліту, порівняно з природним клиноптилолітом. Оптимальні умови сорбції Eu(III) на природному клиноптилоліті – рН розчину солі європію 9, температура попереднього прожарювання – 350°C [195]; на Н-клиноптилоліті – рН розчину 9,5, клиноптилоліт попередньо прогрітий при 50°C [196]. Максимальна сорбційна ємність кислотного модифікованого клиноптилоліту стосовно Eu(III) становить 45,3 мг/г, що є в 6 разів більше, ніж ємність природного клиноптилоліту.

Сорбційні властивості природного та кислотного модифікованого клиноптилоліту стосовно Sc(III) описано в [197, 198]. Встановлено, що найкраще сорбуються нейтральні аквагідроксокомплекси скандію при рН 8 (природний клиноптилоліт) та рН 8,5 (Н-клиноптилоліт). Зразки природного клиноптилоліту не прожарювали, а Н-клиноптилоліту прогрівали при 50°C. Вищу сорбційну ємність виявляють зразки Н-форми клиноптилоліту – 9,98 мг/г.

Природний клиноптилоліт пропонується як сорбент для концентрування слідових кількостей Ce(III) [199] і Sm(III) [200] в режимі твердофазової екстракції. В оптимальних умовах (рН 7,8, температура прожарювання сорбенту 500°C) максимальна сорбційна ємність цеоліту щодо церію – 6,35 мг/г. Самарій найкраще сорбується з розчину його солі при рН 9,5, якщо клиноптилоліт прожарений при 350°C. При цьому сорбційна ємність становить 12,7 мг/г.

Автори [105] використовували турецький клиноптилоліт для концентрування Eu, La та Yb з природних вод. Фактор концентрування становить 50. Концентрування іонів Cd²⁺ і Hg²⁺ з біологічних зразків методом ТФЕ з використанням клиноптилоліту модифікованого 2-нітрозо-1-нафтол-4-сульфоною кислотою описано в [201]. Модифікований основою Шиффа анальцим застосовували для концентрування Fe³⁺ під час визначення цього металу в річковій та питній воді [202], при цьому вказується, що немодифікований анальцим не сорбує Fe(III). Автори [203] показали можливість сорбційного концентрування Zr⁴⁺ зі стічних вод на клиноптилоліті, який модифікували ПАНОм.

Методом ТФЕ часто концентрують та вилучають різноманітні органічні речовини. Для цього, переважно, використовують модифіковані форми природних цеолітів. Автори [204] запропонували використовувати термічно модифікований природний клиноптилоліт для екстракції поліциклічних ароматичних вуглеводнів з водних зразків. Метод був успішно апробований при визначенні вуглеводнів в річковій воді. Можливість використання природних філіпситу та діатоміту як сорбентів в ТФЕ при визначенні катіонних барвників у зразках вод досліджено у [205]. Фактор концентрування є в межах 90-97.

1.8.2. Сорбційно-люмінесцентні визначення

Одним із ефективних способів підвищення чутливості та селективності люмінесцентного визначення є закріплення визначуваного елемента на твердій матриці. Такою матрицею можуть бути полімери, солі та оксиди важких металів, а також цеоліти. У результаті сорбції досліджуваного компонента на твердих носіях утворюються жорсткі структури, які сприяють зменшенню міжмолекулярного переносу енергії, крім того має місце ефект концентрування [43]. Переваги твердофазової люмінесценції з попереднім концентруванням аналізованої речовини на твердій матриці представлено у [206].

Сорбційно-люмінесцентний метод часто використовується для визначення неорганічних [43, 69, 70, 199, 207-217] та органічних [69, 218-223] речовин. Цей метод дає можливість поєднувати сорбційне концентрування речовин з наступним люмінесцентним визначенням безпосередньо в сорбенті, не проводячи десорбції. Найчастіше у твердофазовій люмінесценції як сорбенти використовують силікагель [43, 207, 208], поліуретан [43, 69, 221, 223], поліметилакрилат [43, 213, 216], фосфат цирконію [214, 215], целюлозу [223], глини [70], синтетичні [207, 213, 217, 219, 220] та природні [209-212, 218] цеоліти.

Автори [209, 210] розробили сорбційно-люмінесцентний метод визначення тербію на основі закарпатського клиноптилоліту. Даний метод не передбачає використання органічних речовин та токсичних розчинників. Щоб отримати люмінофор, Tb(III) сорбували на цеоліті з розчину при рН 8,25, а потім отримані зразки прожарювали при 500°C. Люмінесценцію збуджували при $\lambda_{\text{зб}} = 220$ нм. Максимум люмінесценції спостерігається при $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм. Запропонований метод дозволяє визначати Tb(III) в присутності інших РЗЕ. Сорбційно-люмінесцентний метод апробований для визначення тербію в модельних розчинах, а також у інтерметалідах. Межа виявлення Tb(III) становить 1 нг/мл.

Люмінесценція лантаноїдів може бути ефективно збуджена в їх комплексах з органічними лігандами. Сорбовані на цеоліті метали зберігають

здатність утворювати комплекси з органічними речовинами. Автори [211] запропонували спосіб люмінесцентного визначення тербію, при якому зразок клиноптилоліт-Tb(III) прожарювали при 200°C, а потім модифікували етанольним розчином дипіколінової кислоти. Після цього твердий люмінофор нагрівали при 50°C і вимірювали інтенсивність люмінесценції при $\lambda_{\text{люм}} = 545$ нм. Такий спосіб дозволяє визначати нанограмові кількості тербію в присутності значно вищих вмістів РЗЕ у порівнянні зі способом, що описаний в [209, 210]. У праці [212] представлено сорбційно-люмінесцентний метод визначення європію в водних зразках. У запропонованому методі як сорбент використали кислотно модифікований клиноптилоліт, попередньо прожарений при 400°C. Eu(III) сорбували з розчину при рН 9,5. Отриманий зразок прогрівали при 50°C, а далі обробляли 1,10-фенантроліном, атофаном та уротропіном. Для збудження люмінесценції використовували промені світла з $\lambda_{\text{зб}} = 276$ нм, як аналітичний параметр для кількісного визначення Eu(III) було обрано інтенсивність люмінесценції при $\lambda_{\text{люм}} = 615$ нм. Даний метод застосовували для визначення європію у синтетичних водних розчинах. Межа виявлення Eu(III) становить 3 нг/мл.

Висновки з огляду літератури

Визначення окремих лантаноїдів у різноманітних об'єктах є складним завданням через подібність їхніх властивостей. Для визначення РЗЕ найбільш часто використовують такі методи, як МС-ІЗП, ОЕС-ІЗП, РФС та НАА. Найбільш вживаним високочутливим і селективним методом є МС-ІЗП. Незважаючи на всі переваги цих методів, у більшості випадків визначення РЗЕ у реальних об'єктах вимагає попереднього концентрування та відокремлення матриці. Зазвичай, попереднє концентрування знижує межу виявлення ~ на 2 порядки.

Аналіз літературних даних свідчить про те, що в останні роки для концентрування РЗЕ найбільш часто застосовують ТФЕ. Цей метод використовують навіть під час аналізу зразків за допомогою індуктивно-

зв'язаної плазми. ТФЕ має багато переваг, порівняно з іншими методами концентрування, а саме високі фактори збагачення та вилучення, швидке розділення фаз, незначне використання органічних розчинників, можливість комбінування з різними методами визначення, невисока вартість, легка автоматизація та простота в експлуатації.

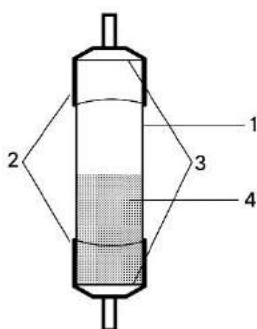
Природні цеоліти є ефективними сорбентами РЗЕ, тому можуть застосовуватись в ТФЕ. Найчастіше з цією метою застосовується клиноптилоліт, який є найпоширенішим з усіх природних цеолітів. У літературі описані численні переваги клиноптилоліту порівняно з іншими сорбентами. Цей алюмосилікат характеризується високою сорбційною здатністю і селективністю, стійкістю до дії кислот та лугів, механічною міцністю, термічною стійкістю, можливістю регенерації, а також є дешевим та доступним матеріалом. Концентрування металів на клиноптилоліті залежить від різних чинників: дисперсності; термічної обробки сорбенту; рН розчину, з якого проводиться концентрування; присутності сторонніх речовин та ін. Модифіковані форми клиноптилоліту, зазвичай, мають кращі адсорбційні властивості, ніж природна форма.

У літературі є дуже обмежені відомості про концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на клиноптилоліті. Представлено тільки методики концентрування з використанням синтетичних цеолітів. Зважаючи на це, на даний момент, дослідження сорбційних властивостей закарпатського клиноптилоліту стосовно Pr(III), Gd(III) та Yb(III) є актуальним. Це дасть можливість розробити селективні методики концентрування цих лантаноїдів у режимі твердофазової екстракції під час підготовки проб до аналізу з подальшим визначенням різними методами.

РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, АПАРАТУРА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Дослідження сорбційних характеристик

Сорбційні характеристики клиноптилоліту досліджували в динамічних умовах в режимі твердофазової екстракції. Для цього використовували перистальтичну помпу марки НП-101 (Україна), до якої під'єднували сорбційний патрон. Схема сорбційного патрону зображена на рис. 2.1.



1. Кварцова трубка
2. Полівінілхлоридні ковпачки
3. Прокладки з фільтрувального паперу
4. Сорбент

Рис. 2.1. Схема сорбційного патрону

Сорбційний патрон складається з кварцової трубки 1 (діаметром 7 мм та довжиною 20 мм), наповненої сорбентом 4. Трубка тісно закрита з обох боків ковпачками з полівінілхлориду 2. Між шаром сорбенту і ковпачками є прокладки з фільтрувального паперу 3, які утримують сорбент всередині трубки. Патрон такого типу дозволяє регулювати швидкість пропускання розчину через сорбент.

2.1.1. Встановлення динамічної сорбційної ємності

Для встановлення динамічної сорбційної ємності розчини лантанодів (Pr(III) , Gd(III) , Yb(III)) різної концентрації за допомогою перистальтичної помпи пропускали через сорбційний патрон, заповнений сорбентом масою 0,60 г зі швидкістю 5,0 мл/хв. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул 0,20-0,31 мм. Момент проскакування іонів лантанодів фіксували спектрофотометрично за допомогою реакції лантанодів з сульфарсазеном. Сульфарсазен змінює забарвлення з жовтого на оранжевий, починаючи з

концентрації лантаноїдів 100 нг/мл. Момент проскакування визначали за допомогою спектрофотометра DR/4000V (HACH) при 540 нм.

2.1.2. Десорбція лантаноїдів

Процеси десорбції іонів лантаноїдів вивчали в динамічних умовах. Для цього 15,0 мл розчину десорбенту пропускали крізь концентрувальний патрон, що містив іони лантаноїдів, зі швидкістю 0,50 мл/хв. Потім патрон промивали 10 мл дистильованої води. Елюат і промивну воду збирали у мірну колбу ємністю 25,0 мл. Розчини, які були отримані під час десорбції лантаноїдів, містять значно більші концентрації металів, які є в складі сорбенту, ніж матричні розчини, отримані під час сорбції лантаноїдів на клиноптилоліті, оскільки ефективними десорбентами є розчини кислот та підкислені розчини солей лужних металів. Тому, при аналізі одержаних при десорбції фільтратів, селективність спектрофотометричного визначення лантаноїдів з сульфарсазеном виявилась недостатньою. Зважаючи на це, для визначення кількості десорбованих лантаноїдів використовували спектрофотометричну методику яка ґрунтується на їхній взаємодії з арсеназо III. Вона поступається за чутливістю, але є більш селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. Для усунення заважаючого впливу іонів металів, які вимиваються з клиноптилоліту при десорбції, в систему додатково вносили аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти, сегнетову сіль та трилон Б. Оптичну густину розчинів вимірювали за допомогою спектрофотометра DR/4000V (HACH) при 650 нм.

Процеси сорбції та десорбції досліджували при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

2.2. Люмінесцентні вимірювання

Спектри фотолюмінесценції вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23. Збудження люмінесценції зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» здійснювалось випромінюванням світлодіода 365 нм ($P=3$ Вт), а зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» – розсіяного променя лазера (друга гармоніка Nd, 532 нм, $P=40$ мВт). Люмінесцентне випромінювання

досліджуваного зразка конденсором фокусувалося на вхідну щілину монохроматора і на виході з нього реєструвалося фотопомножувачем ЕЛУК-119, який працював в режимі ліку фотонів. Імпульси струму, перетворені в стандартні, підраховувались мікроконтролером і запам'ятовувались комп'ютером. Комп'ютер керував експериментом і проводив початкове опрацювання експериментальних результатів. Така система вимірювання забезпечувала лінійність вимірювання в діапазоні від 100 до 1000000 фотонів. Фокусна відстань об'єктивів монохроматора становила 600 мм. Спектральне розділення оптичної системи в досліджуваному діапазоні вимірювання не перевищувало 25 см^{-1} . Зразки розміщували в металевій кюветі у фіксованому положенні.

2.3. Рентген-флуоресцентні дослідження

Склад зразків клиноптилоліт-РЗЕ підтверджувались рентген-флуоресцентною спектроскопією за допомогою аналізатора ElvaXPro (Elvatech Ltd, Україна) з детектором SDD (площа 70 мм^2). Використовувалася рентгенівська трубка малої потужності з Rh-анодом (напруга 60 кВ, струм 1 мА, потужність 12 Вт). Використання напруги 60 кВ дозволяє аналізувати РЗЕ за допомогою К-серії.

2.4. Інші вимірювання

Величину рН розчинів вимірювали рН-метром 150-МІ з комбінованим електродом при кімнатній температурі.

Спектрофотометричні вимірювання проводили на спектрофотометрі DR/4000V (НАСН).

2.5. Матеріали, реактиви та розчини

2.5.1. Підготовка зразків природної форми клиноптилоліту

Клиноптилоліт, який використовувався у дослідженнях, одержаний з Сокирницького родовища на території Закарпатської області. Цей цеоліт містить 85-90% (масової частки) основного компонента. Питома поверхня

закарпатського клиноптилоліту, визначена за водою, складає 59 м²/г [173]. Хімічний склад клиноптилоліту становить (у %): SiO₂ – 67,29; TiO₂ – 0,26; Al₂O₃ – 12,32; Fe₂O₃ – 1,26; FeO – 0,25; MgO – 0,99; CaO – 3,01; Na₂O – 0,66; K₂O – 2,76; H₂O – 10,90 [224]. Зразки цеоліту подрібнювали на кульовому млині і відбирали фракцію зерен розміром 0,20-0,31 мм. Далі сорбент промивали дистильованою водою і висушували при кімнатній температурі. Зразки клиноптилоліту прожарювали при відповідних температурах впродовж 2,5 год у сушильній шафі WSU 200 (Німеччина) та муфельній печі SNOL 7,2/1100 (Литва), а потім охолоджували в ексикаторі.

2.5.2. Кислотна модифікація клиноптилоліту

Кислотно модифікований клиноптилоліт був одержаний таким чином: зразки природного клиноптилоліту масою 6,0 г обробляли 200,0 мл розчину кислоти відповідної концентрації протягом 24 год при кімнатній температурі. Як кислоти-модифікатори використовували HCl, HNO₃ і H₂SO₄. Потім кислоту зливали, цеоліт ретельно промивали дистильованою водою і висушували при кімнатній температурі. Термічну обробку Н-клиноптилоліту при відповідних температурах проводили в сушильній шафі та муфельній печі протягом 2,5 год. Після термічної обробки зразки сорбенту охолоджували в ексикаторі.

2.5.3. Приготування розчинів

У роботі використовували розчини таких речовин: NaOH, NaNO₃, NaCl, KCl, Ca(NO₃)₂, MgSO₄, HNO₃, HCl, H₂SO₄, NH₄Cl, Na₂B₄O₇, аскорбінова кислота, арсеназо III, калій-натрій тартрат, трилон Б, сульфосаліцилова кислота, сульфарсазен, ПАН, етоній, морин, кверцетин, рутин, гіперозид, лютеолін, ферулова кислота, апігенін-7-глікозид, розмаринова кислота, кавова кислота, апігенін, хлорогенова кислота, галова кислота, кемпферол. Використовували реактиви марок «о.с.ч.», «х.ч.» та «ч.д.а.».

Для створення відповідного значення рН розчинів використовували трис- та боратні буферні розчини. Трис-буферний розчин з рН 9,0 готували шляхом

змішування 25 мл 0,2 М розчину трису з 8 мл 0,1 М розчину HCl, об'єм розчину доводили до 100 мл дистильованою водою. Боратні буферні розчини готували згідно [225].

Стандартні розчини солей РЗЕ (Pr, Gd, Yb, La, Ce, Nd, Sm, Tb, Eu, Tm, Dy, Ho, Er, Lu, Sc, Y) з концентрацією 1,0 мг/мл готували розчиненням точних наважок відповідних металів (чистота 99,9%) в HNO₃ (1:1). Робочі розчини з меншою концентрацією готували розведенням стандартних до потрібної концентрації.

Розчини неорганічних кислот (HNO₃, HCl, H₂SO₄) готували розведенням концентрованих кислот дистильованою водою.

Розчин сульфарсазену готували на 0,05 М розчині Na₂B₄O₇.

Розчини ПАНу, морину, кварцетину, рутину, гіперозиду, лютеоліну, ферулової кислоти, апігенін-7-глікозиду, розмаринової кислоти, кавової кислоти, апігеніну, хлорогенової кислоти, галової кислоти, кемпферолу готували розчиненням їх точних наважок у етанолі. Робочі розчини цих речовин готували шляхом розведення стандартних розчинів 96% або 50% етанолом.

Розчини усіх інших реактивів готували розчиненням наважок у дистильованій воді.

2.5.4. Приготування люмінофорів

Зразки люмінофорів на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» були отримані шляхом сорбції Yb(III) з їхніх водних розчинів клиноптилолітом в режимі ТФЕ при рН 8,0. Клиноптилоліт попередньо прогрівали при 50°C в сушильній шафі протягом 2,5 год і охолоджували в ексікаторі при кімнатній температурі. Відповідне рН розчину солі Yb(III) створювали за допомогою боратного буферного розчину з рН 8,0, концентрація якого в кінцевому об'ємі становила $1,4 \cdot 10^{-4}$ М. Одержаний розчин пропускали через концентрувальний патрон, наповнений 0,60 г сорбенту, зі швидкістю 5,0 мл/хв, використовуючи перистальтичну помпу. Після цього 50 мл дистильованої води пропускали через патрон з такою ж швидкістю. Зразок «клиноптилоліт-Yb(III)» висушували при

кімнатній температурі, а потім переносили у конічну колбу об'ємом 100 мл. У колбу вливали 25,0 мл водно-етанольного $2,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину морину з рН 8,0. Вміст етанолу в цьому розчині був 6% (об.). Отриману суміш у конічній колбі струшували за допомогою електрострушувача протягом 1 год. Після цього розчин зливали, а люмінофор висушували при кімнатній температурі. Інтенсивність люмінесценції одержаного люмінофору вимірювали при $\lambda = 978$ нм.

Зразки люмінофорів на основі композиції «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» отримували, сорбуючи на клиноптилоліті Yb(III) з водних розчинів в режимі ТФЕ при рН 9,0. Сорбент попередньо прожарювали при 300°C у муфельній печі впродовж 2,5 год і охолоджували в ексикаторі при кімнатній температурі. Потрібне значення рН розчину створювали за допомогою боратного буферного розчину з рН 9,0, концентрація якого в кінцевому об'ємі становила $2,1 \cdot 10^{-4}$ М. Розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускали через сорбційний патрон, заповнений сорбентом масою 0,60 г, зі швидкістю 5,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускали 50,0 мл дистильованої води з такою ж швидкістю. Висушений зразок «клиноптилоліт- Yb(III) » нагрівали у сушильній шафі при 50°C протягом 2,5 год і охолоджували в ексикаторі при кімнатній температурі. Охолоджений зразок «клиноптилоліт- Yb(III) » переносили в конічну колбу об'ємом 100 мл і додавали 25,0 мл розчину, який готували так: у колбу місткістю 25,0 мл вносили 1,6 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину ПАНу, 10 мл 10^{-2} М розчину етонію, за допомогою розчину NaOH встановлювали рН 8,5, об'єм розчину доводили до мітки дистильованою водою. Отриману суміш струшували 0,5 год за допомогою електрострушувача. Потім розчин зливали, а зразок клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній висушували при кімнатній температурі. Інтенсивність люмінесценції люмінофору вимірювали при $\lambda = 978$ нм.

РОЗДІЛ 3. РОЗПОДІЛ ФОРМ Pr(III), Gd(III), Yb(III) ЗАЛЕЖНО ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ ЛАНТАНОЇДУ ТА pH РОЗЧИНУ

3.1 Методологія розрахунку часток форм існування іонів РЗЕ(III) у водних розчинах

Форма існування іонів металів у розчині залежить від pH розчину, а також від концентрації металу. Вивчення розподілу форм іонів Pr(III), Gd(III), Yb(III) (M(III)) при дослідженні процесів сорбції має важливе значення, оскільки клиноптилоліт здатний сорбувати лише певні форми іонів лантаноїдів.

Ми розраховували розподіл різних форм M(III) у водних розчинах в широкому діапазоні pH за різної загальної концентрації металу. Для обчислень використали усереднені значення констант, які знайдені за низької іонної сили розчину ($\mu \leq 0,01$) [226-230] (табл. 3.1).

Таблиця 3.1.

Константи рівноваг гідролізу Pr(III), Gd(III), Yb(III)

Вираз константи	pK		
	Pr	Gd	Yb
$K_{11} = \frac{[\text{MOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{M}^{3+}]}$	9,0	9,1	8,0
$K_{12} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{3+}]}$	17,0	16,4	15,8
$K_{22} = \frac{[\text{M}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}^+]^2}{[\text{M}^{3+}]^2}$	16,3	14,2	13,8
$K_S = [\text{M}^{3+}][\text{OH}^-]^3$	23,2 ($K_S = 6,75 \cdot 10^{-24}$)	22,7 ($K_S = 2,0 \cdot 10^{-23}$)	23,6 ($K_S = 2,7 \cdot 10^{-24}$)

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

$$K_{11} = \frac{[\text{MOH}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{M}^{3+}]} \quad (1)$$

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

$$K_{22} = \frac{[M_2(OH)_2^{4+}][H^+]^2}{[M^{3+}]^2} \quad (3)$$

$$C_M = [M^{3+}] + [MOH^{2+}] + [M(OH)_2^+] + 2[M_2(OH)_2^{4+}] + [M(OH)_3] \quad (4)$$

$$K_s \geq [M^{3+}][OH^-]^3 \quad (5)$$

У четвертому рівнянні (матеріальний баланс за металом) фігурує нейтральна гідроксоформа $[M(OH)_3]$. Ймовірно, при незначній загальній концентрації металу утворення цієї форми не приводитиме до появи твердої фази гідроксиду, і вона перебуватиме у розчиненому стані. При значній загальній концентрації металу (C_M) за умови утворення $M(OH)_3$ (коли $[M^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \geq K_s$) найпевніше частина гідроксиду перебуватиме в розчині, а решта – у твердій фазі.

Оскільки наперед не відомо, чи утворюватиметься $M(OH)_3$ (чи виконується умова за K_s), то розв'язок системи рівнянь відбувався в два етапи. Спершу припускалось, що умова утворення $M(OH)_3$ не виконується, тобто стан рівноваги розраховували, припускаючи, що $[M(OH)_3] = 0$. На цьому етапі для кожного значення рН знаходили рівноважні концентрації форм: M^{3+} , MOH^{2+} , $M(OH)_2^+$ та $M_2(OH)_2^{4+}$. Далі для кожного значення рН перевіряли умову утворення нейтрального гідроксиду ($[M^{3+}] \cdot [OH^-]^3 \geq K_s$). Якщо умова справджувалась, то проводили розв'язок системи за усіма чотирма рівняннями і знаходили, ще рівноважну концентрацію $M(OH)_3$.

3.2 Розподіл форм існування іонів Pr(III) у водних розчинах

Графіки розподілу різних форм Pr(III) за різних концентрацій цього лантанойду наведено на рис. 3.1-3.3.

Розподіл форм Pr розраховано в діапазоні рН від 5 до 12. За результатами розрахунків встановлено, що за низької загальної концентрації металу ($1,77 \cdot 10^{-6}$ М) при рН < 6,5 практично весь метал перебуває у формі Pr^{3+} , а при рН > 10 – повністю у формі $Pr(OH)_3$. Утворення $Pr(OH)_3$ відбувається при

$\text{pH} > 8,25$ і вже при $\text{pH} 9,6$ його частка досягає 99% (рис. 3.1) [231]. При підвищенні загальної концентрації металу до $7,09 \cdot 10^{-6}$ М практично весь метал перебуває у формі Pr^{3+} при $\text{pH} < 6$, а при $\text{pH} > 9,5$ – у формі $\text{Pr}(\text{OH})_3$. Утворення $\text{Pr}(\text{OH})_3$ відбувається при нижчому pH ($> 8,02$) і вже при $\text{pH} 9,05$ його частка досягає 99% (рис. 3.2.).

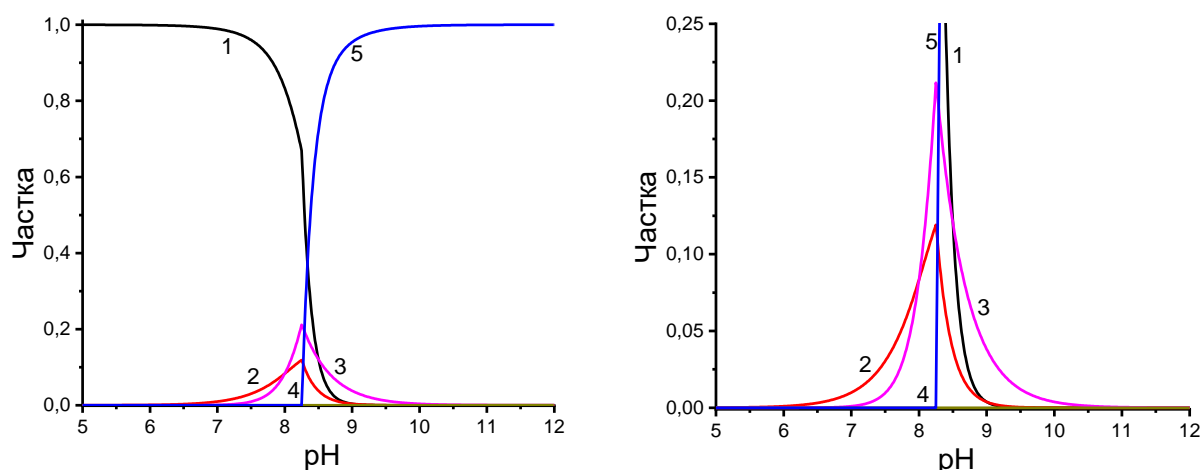


Рис. 3.1. Розподіл форм при $C_{\text{Pr(III)}} = 1,77 \cdot 10^{-6}$ М:

1 – Pr^{3+} , 2 – PrOH^{2+} , 3 – $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Pr}(\text{OH})_3$.

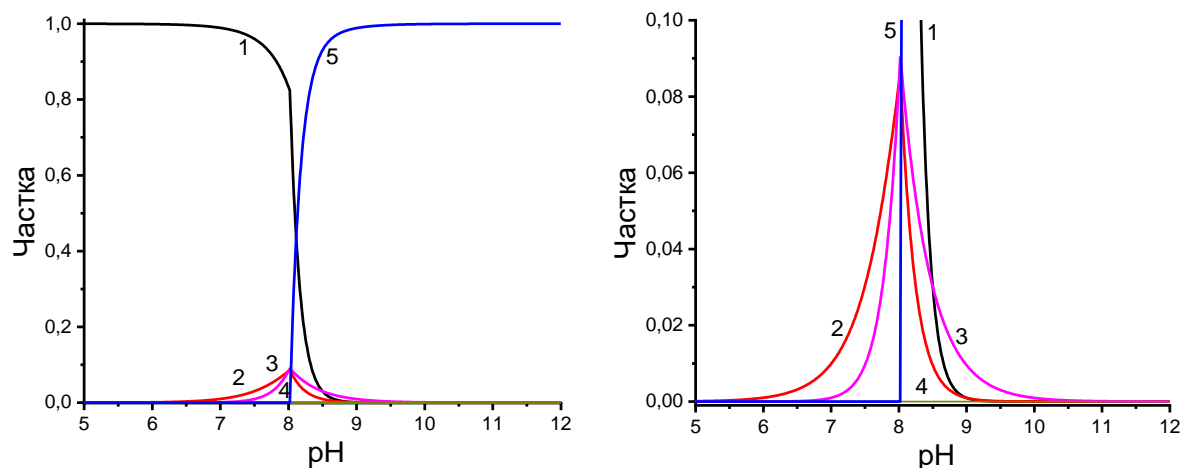


Рис. 3.2. Розподіл форм при $C_{\text{Pr(III)}} = 7,09 \cdot 10^{-6}$ М:

1 – Pr^{3+} , 2 – PrOH^{2+} , 3 – $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Pr}(\text{OH})_3$.

За таких низьких загальних концентрацій празеодиму практично не виявлено утворення форми $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (якщо $C_{\text{Pr(III)}} = 1,77 \cdot 10^{-6}$ М, максимальна частка при $\text{pH} 8,25$ і не перевищує $2,45 \cdot 10^{-4}\%$; якщо $C_{\text{Pr(III)}} = 7,09 \cdot 10^{-6}$ М

максимальна частка при рН 8,02 і не перевищує $5,2 \cdot 10^{-4}\%$). Отже, за таких концентрації металу утворенням $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ можна знехтувати. При таких же рН спостерігається максимум форм PrOH^{2+} і $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$. При загальній концентрації $\text{Pr}(\text{III})$ $1,77 \cdot 10^{-6}$ М частка PrOH^{2+} становить 11,9%, а $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$ – 21,2%. При підвищенні загальної концентрації $\text{Pr}(\text{III})$ до $7,09 \cdot 10^{-6}$ М частка цих форм зменшується (PrOH^{2+} – 8,6% і $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$ – 9,0%). Як тільки рН досягає значення, що відповідає утворенню нейтрального $\text{Pr}(\text{OH})_3$, частки цих форм різко зменшуються [231].

Така ж тенденція зберігається при подальшому зростанні концентрації $\text{Pr}(\text{III})$ до $5,0 \cdot 10^{-5}$ М. Встановлено, що при рН < 6 практично весь метал перебуває у формі Pr^{3+} , а при рН > 9 – повністю у формі $\text{Pr}(\text{OH})_3$ (рис. 3.3). Утворення $\text{Pr}(\text{OH})_3$ відбувається при рН > 7,72 і вже при рН 8,5 його частка досягає 99%.

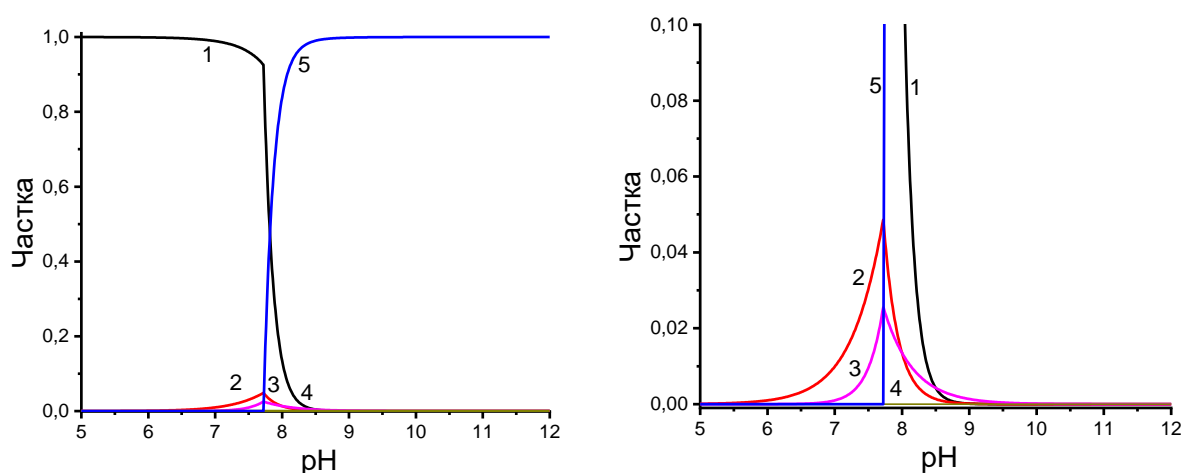


Рис. 3.3. Розподіл форм при $C_{\text{Pr}(\text{III})} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М:

1 – Pr^{3+} , 2 – PrOH^{2+} , 3 – $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Pr}(\text{OH})_3$.

При такій низькій загальній концентрації металу (рис. 3.3) не виявлено утворення форми $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (максимальна частка при рН 7,72 і не перевищує $1,1 \cdot 10^{-3}\%$) – за такої низької загальної концентрації металу утворенням $\text{Pr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ можна знехтувати. При такому ж рН спостерігається максимум форми PrOH^{2+} (4,8%) і $\text{Pr}(\text{OH})_2^+$ (2,6%). Частки цих форм різко зменшуються, як тільки рН досягає значення, яке відповідає утворенню нейтрального $\text{Pr}(\text{OH})_3$.

3.3 Розподіл форм існування іонів Gd(III) у водних розчинах

Розподіл форм Gd розраховано за різної загальної концентрації металу (від $7,0 \cdot 10^{-6}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ М) в діапазоні рН від 5 до 10. За результатами розрахунків встановлено, що при $\text{pH} < 5$ практично весь метал перебуває у формі Gd^{3+} , а при $\text{pH} > 10$ – кількісно переходить у $\text{Gd}(\text{OH})_3$. За низької загальної концентрації металу ($7,0 \cdot 10^{-6}$ М) форма $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$ практично не утворюється (максимальна частка не перевищує 0,045%) (рис. 3.4) [232].

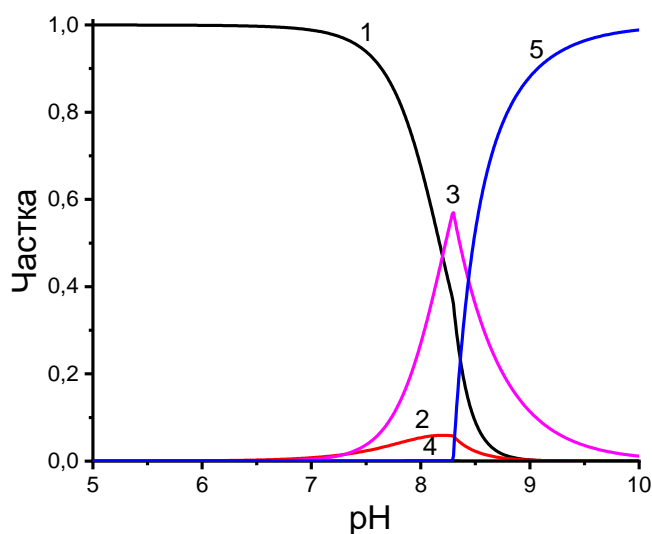


Рис. 3.4. Розподіл форм при $C_{\text{Gd(III)}} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ М:

1 – Gd^{3+} , 2 – GdOH^{2+} , 3 – $\text{Gd}(\text{OH})_2^{+}$, 4 – $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

Максимальну частку форми GdOH^{2+} (5,92%) досягають при рН 8,2, а форми $\text{Gd}(\text{OH})_2^{+}$ (57,0%) – при рН 8,3. Починаючи з рН 8,3 утворюється нейтральний гідроксид $\text{Gd}(\text{OH})_3$, а частки катіонних гідроксоформ стрімко зменшуються зі зростанням рН.

При підвищенні загальної концентрації гадолінію до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М (рис. 3.5) утворення гідроксиду починається за нижчого значення рН ($\geq 7,8$). За цього ж рН досягаються максимальні значення часток форм GdOH^{2+} (4,07%) і $\text{Gd}(\text{OH})_2^{+}$ (12,6%). Водночас, дещо зростає вміст форми $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (0,33%) [233].

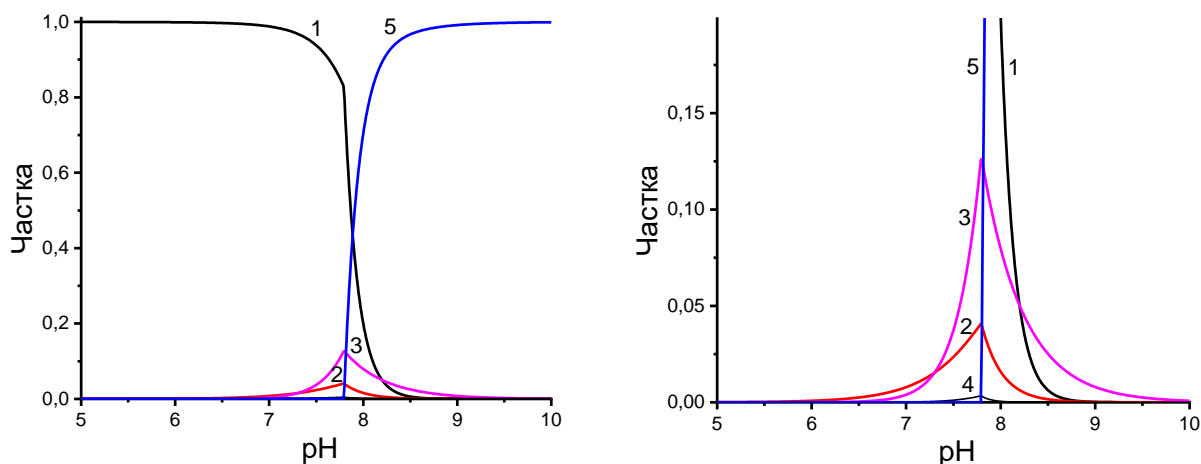


Рис. 3.5. Розподіл форм при $C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$:

1 – Gd^{3+} , 2 – GdOH^{2+} , 3 – $\text{Gd}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

Такий ж характер розподілу спостерігається за подальшого зростання загальної концентрації Gd(III) до $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (рис. 3.6.). Утворення гідроксиду розпочинається при $\text{pH } 7,45$, і зменшуються максимальні частки форм GdOH^{2+} (2,1%) та $\text{Gd}(\text{OH})_2^+$ (2,8%). Вміст форми $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$ зростає до 0,85% [233].

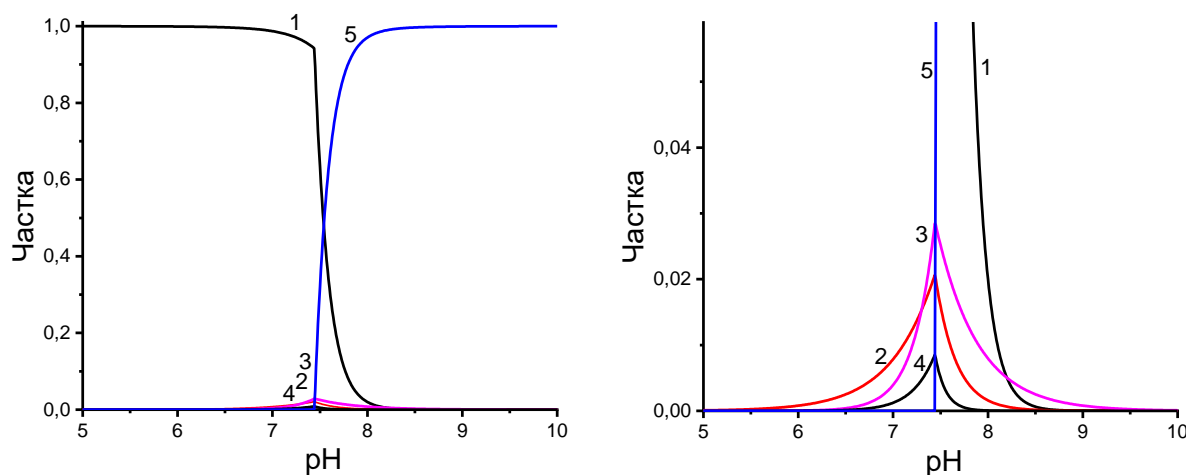


Рис. 3.6. Розподіл форм при $C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$:

1 – Gd^{3+} , 2 – GdOH^{2+} , 3 – $\text{Gd}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Gd}_2(\text{OH})_2^{4+}$, 5 – $\text{Gd}(\text{OH})_3$.

3.4 Розподіл форм існування іонів Yb(III) у водних розчинах

Графіки розподілу різних форм Yb за різних концентрацій цього лантанойду в діапазоні pH від 4 до 13 представлені на рис. 3.7-3.9.

На основі проведених розрахунків встановлено, що за $\text{pH} < 5$ увесь ітербій перебуває у формі Yb^{3+} , далі її частка різко зменшується. За низьких загальних концентрацій Yb(III) ($2,89 \cdot 10^{-6}$ М і $5,78 \cdot 10^{-6}$ М) метал практично повністю є у формі гідроксиду Yb(OH)_3 при $\text{pH} 10,1$. Нейтральний гідроксид починає утворюватися при $\text{pH} 8,3$, якщо загальна концентрація Yb(III) $2,89 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 3.7). При підвищенні $C_{\text{Yb(III)}}$ до $5,78 \cdot 10^{-6}$ М зменшується pH початку утворення гідроксиду Yb(OH)_3 до 8,1 (рис. 3.8). Максимальна частка форми Yb(OH)_2^+ є вищою порівняно з часткою форми YbOH^{2+} . За загальної концентрації Yb(III) $2,89 \cdot 10^{-6}$ М максимальна частка YbOH^{2+} досягається при $\text{pH} 7,9$ і становить 28,0%, а Yb(OH)_2^+ – при $\text{pH} 8,3$ і становить 69,4% (рис. 3.7) [234].

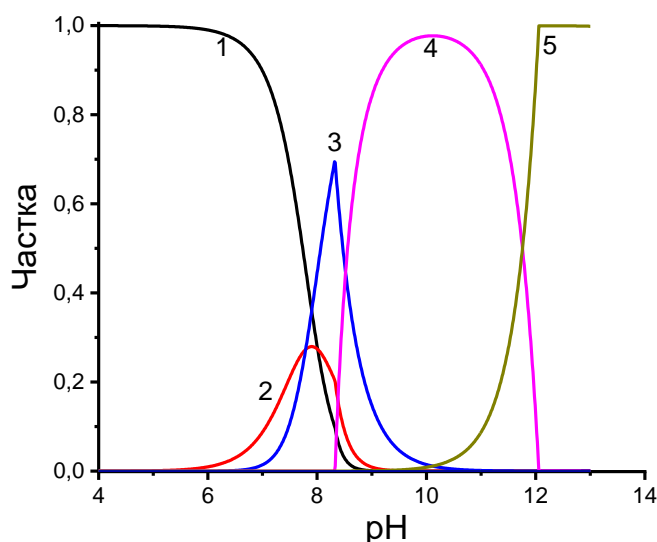


Рис. 3.7. Розподіл форм при $C_{\text{Yb(III)}} = 2,89 \cdot 10^{-6}$ М:

1 – Yb^{3+} , 2 – YbOH^{2+} , 3 – Yb(OH)_2^+ , 4 – Yb(OH)_3 , 5 – Yb(OH)_4^- .

При підвищенні загальної концентрації Yb(III) до $5,78 \cdot 10^{-6}$ М максимальна частка цих форм зменшується (YbOH^{2+} – 27,0%, $\text{pH} 7,9$; Yb(OH)_2^+ – 54,9%, $\text{pH} 8,1$) (рис. 3.8). За таких низьких загальних концентрації метал утворенням форми $\text{Yb}_2(\text{OH})_2^{4+}$ можна знехтувати. Максимальна частка цієї форми при $\text{pH} 7,9$ не перевищує $7,5 \cdot 10^{-3}\%$, якщо $C_{\text{Yb(III)}} = 2,89 \cdot 10^{-6}$ М. При підвищенні загальної концентрації металу до $5,89 \cdot 10^{-6}$ М частка форми $\text{Yb}_2(\text{OH})_2^{4+}$ незначно зростає і

становить $1,5 \cdot 10^{-2}\%$. За загальної концентрації металу $2,89 \cdot 10^{-6}$ М аніонна форма $\text{Yb}(\text{OH})_4^-$ починає утворюватися при рН 10,1. При підвищенні загальної концентрації $\text{Yb}(\text{III})$ до $5,78 \cdot 10^{-6}$ М форма $\text{Yb}(\text{OH})_4^-$ утворюється при вищому рН 10,4 [234].

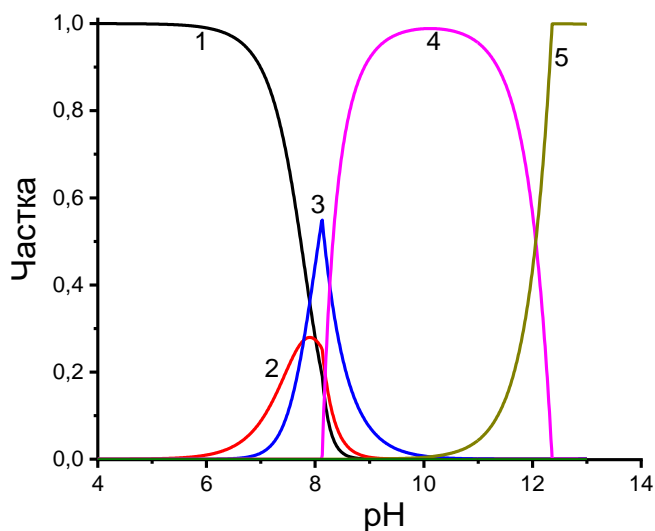


Рис. 3.8. Розподіл форм при $C_{\text{Yb(III)}} = 5,78 \cdot 10^{-6}$ М:

1 – Yb^{3+} , 2 – YbOH^{2+} , 3 – $\text{Yb}(\text{OH})_2^+$, 4 – $\text{Yb}(\text{OH})_3$, 5 – $\text{Yb}(\text{OH})_4^-$.

При підвищенні загальної концентрації ітербію до $5,78 \cdot 10^{-5}$ М вже при рН 8,9 практично весь метал перебуває у формі гідроксиду $\text{Yb}(\text{OH})_3$ (рис. 3.9), при цьому утворення гідроксиду починається за нижчого значення рН ($\geq 7,6$). За цього ж рН досягаються максимальні значення часток форм YbOH^{2+} (24,4%) і $\text{Yb}(\text{OH})_2^+$ (17,0%). Разом з тим, зростає вміст форми $\text{Yb}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (0,114%). Аніонна форма $\text{Yb}(\text{OH})_4^-$ починає утворюватися при вищому рН (≥ 11) [234].

На підставі одержаних результатів щодо утворення і розподілу форм $\text{Pr}(\text{III})$, $\text{Gd}(\text{III})$ та $\text{Yb}(\text{III})$ можна зробити наступні висновки:

- при низьких значеннях рН (< 6) метали перебувають у формі M^{3+} , при підвищенні рН її частка стрімко зменшується;
- криві розподілу інших катіонних форм MOH^{2+} і $\text{M}(\text{OH})_2^+$ залежно від кислотності середовища мають гострий максимум при рН, яке відповідає початку утворення гідроксиду $\text{M}(\text{OH})_3$. Частки катіонних гідроксоформ різко зменшуються, як тільки починає утворюватися нейтральний

гідроксид. Зі збільшенням загальної концентрації металу частка цих форм зменшується;

- чим більшою є загальна концентрація металу, тим за нижчого рН починає утворюватися гідроксид;
- частка форми $M_2(OH)_2^{4+}$ в цілому є значно меншою порівняно з іншими катіонними формами і дещо збільшується при підвищенні загальної концентрації металу.

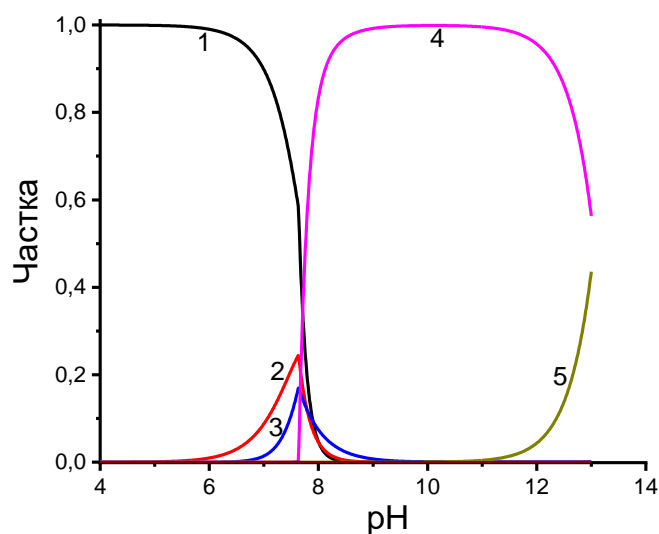


Рис. 3.9. Розподіл форм при $C_{Yb(III)} = 5,78 \cdot 10^{-5} \text{ M}$:

1 – Yb^{3+} , 2 – $YbOH^{2+}$, 3 – $Yb(OH)_2^{+}$, 4 – $Yb(OH)_3$, 5 – $Yb(OH)_4^{-}$.

Сорбційна ємність клиноптилоліту суттєво залежить від форм існування іонів металів, які сорбуються. Тому одержані дані дають можливість до певної міри впливати на сорбційну ємність і селективність під час концентрування. Зокрема, знаючи при яких значеннях рН утворюються відповідні форми залежно від концентрації, можна підбирати відповідне значення рН для оптимальної сорбції.

РОЗДІЛ 4. ЗАСТОСУВАННЯ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ Pr, Gd, Yb ТА МОРИНУ

З метою дослідження можливості застосування закарпатського клиноптилоліту як сорбенту в методі твердофазової екстракції вивчено сорбційні властивості цього природного алюмосилікату стосовно слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III). На сорбцію іонів металів на клиноптилоліті впливають певні чинники. Нами досліджено сорбцію Pr(III), Gd(III), Yb(III) залежно від рН розчину, концентрації розчину, термічної обробки сорбенту, а також вивчено вплив на сорбцію сторонніх іонів. Важливим етапом досліджень є вибір ефективних десорбентів лантанодів, які сконцентровані на клиноптилоліті, з наступним визначенням цих металів.

4.1. Концентрування та визначення Pr

Вивчено сорбцію празеодиму(III) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 4.1). Необхідне значення рН розчину солі Pr(III) створювали, додаючи розведені розчини HNO_3 або NaOH . Празеодим(III) найефективніше сорбується зі слабколужних розчинів. На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту від рН розчину спостерігається чіткий максимум при рН 9,0.

Для забезпечення сталості рН доцільно застосовувати буферний розчин. Це поліпшує метрологічні характеристики концентрування, а, також, зменшує вплив різних домішок на процес концентрування, оскільки забезпечує сталу іонну силу розчину. Використання трис-буферного розчину з рН 9,0 не змінює сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Pr(III), тоді як використання боратного буферного розчину з рН 9,0 зменшує сорбційну ємність цеоліту на 30% [231].

Характер процесу сорбції празеодиму на клиноптилоліті зумовлений як формами знаходження Pr(III) у водних розчинах при різних рН, так і хімічними особливостями поверхні цеоліту. Відомо [173, 174, 177, 179-182, 184-186, 188-

200], що поверхневі ОН-групи клиноптилоліту є сорбційно-активними центрами іонів важких металів. Зазвичай, іони металів більш ефективно сорбуються зі слабколужних розчинів, коли відбувається дисоціація гідроксильних груп на поверхні мінералу. При низьких значеннях рН спостерігається низьке значення сорбційної ємності, оскільки дисоціація поверхневих ОН-груп практично повністю пригнічена.

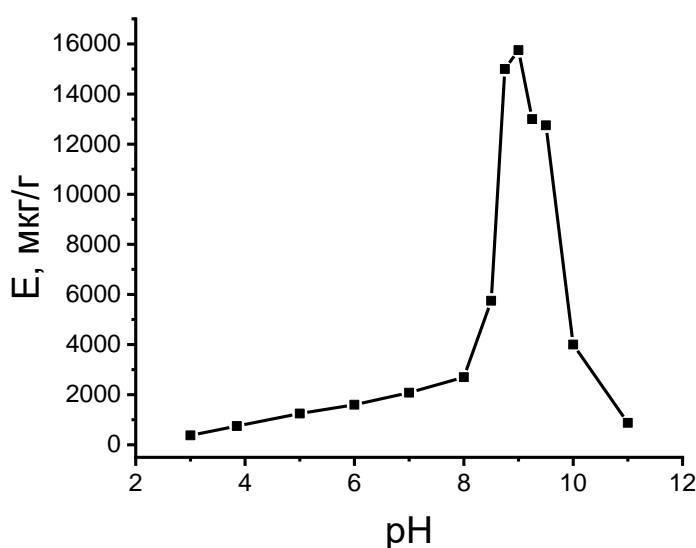


Рис. 4.1. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Pr(III) від рН розчину солі ($C_{Pr(III)} = 1,0$ мкг/мл).

За оптимального рН сорбції (9,0) у розчинах з низькою концентрацією Pr(III) існує переважно у формі $Pr(OH)_3$ (99%) та частково у формі $Pr(OH)_2^+$ (1%) (рис. 3.2). Отже, можна стверджувати, що сорбція празеодиму на закарпатському клиноптилоліті відбувається шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду на поверхні цеоліту. Таке припущення підтверджує той факт, що сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Pr(III) різко зростає при $pH > 8$, тобто з моменту, коли починає утворюватися $Pr(OH)_3$.

Визначено, що сорбційна ємність клиноптилоліту значно підвищується при зменшенні концентрації Pr(III) (табл. 4.1). Так ж залежність спостерігається для іонів інших лантаноїдів [194, 198, 233, 234]. Вважаємо, що це пов'язано з

різною можливістю утворювати гідросокомплекси при низьких і високих концентраціях металу.

Таблиця 4.1

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту
від концентрації розчину Pr(III) (рН 9,0)

Концентрація розчину Pr(III), мкг/мл	Сорбційна ємність, мг/г
0,25	21,5
0,5	20,5
1,0	15,8
5,0	12,0
10,0	4,0

При концентраціях розчину Pr(III) вищих за 10 мкг/мл спостерігається утворення осаду $\text{Pr}(\text{OH})_3$, тому в таких умовах сорбційну ємність клиноптилоліту не вивчали.

Термічна обробка клиноптилоліту значно впливає на його сорбційні властивості. Тому було доцільним дослідити, як змінюється сорбційна ємність цеоліту щодо Pr(III) при його попередній термічній обробці. Результати експерименту наведені на рис. 4.2 [231].

Попереднє нагрівання клиноптилоліту до 100°C призводить до значного зниження сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Pr(III). Відомо [139], що при такій температурі відбувається випаровування поверхневого шару рідкої води. Цей процес, ймовірно, сприяє зниженню сорційної ємності зразків клиноптилоліту, які попередньо нагрівали при 100°C , порівняно з термічно необробленими зразками клиноптилоліту.

Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Pr(III) спостерігається при 350°C . Суттєве зростання ефективності сорбції при такій температурі пов'язане з тим, що зразки клиноптилоліту, прожарені при 350°C

мають найвище значення питомої поверхні – 86 м²/г [191]. При подальшому підвищенні температури прожарювання клиноптилоліту > 350°C його сорбційна ємність зменшується, оскільки відбуваються процеси часткової аморфізації цеоліту [144, 173].

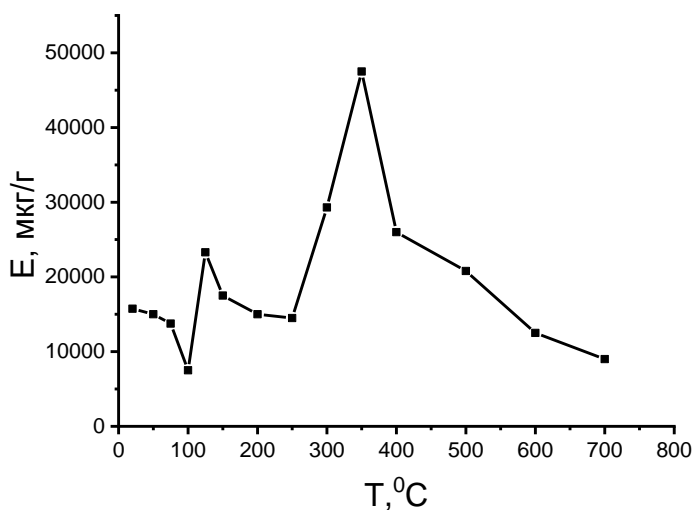


Рис. 4.2. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від температури попередньої обробки ($C_{Pr(III)} = 1,0$ мкг/мл, рН 9,0)

Слідові кількості Pr(III) найефективніше сорбуються зразками клиноптилоліту, прожареними при 350°C з розчинів при рН 9,0. Досить високу сорбційну ємність стосовно Pr(III) мають зразки клиноптилоліту, які попередньо прожарені при 250°C і 400°C (рис. 4.2). Відомо, що Nd(III) проявляє мінімальну сорбцію на цьому цеоліті в слабколужних розчинах при рН 9,0, прожарювання клиноптилоліту також зменшує його сорбційну ємність стосовно Nd(III) [232]. Найменшу сорбцію стосовно Eu(III) мають зразки клиноптилоліту, прожарені при 250°C [195], а стосовно Sc(III) – при 400 °C [197]. Попереднє прожарювання закарпатського клиноптилоліту в інтервалі температур 200-400°C призводить до значного зниження його сорбційної ємності щодо Ce(III) [199].

Такі відмінності в умовах сорбції Pr(III) та інших РЗЕ на клиноптилоліті дають принципову можливість кількісно відділити Pr(III) від цих металів. Для підтвердження ідеї селективного концентрування Pr(III) в присутності інших РЗЕ нами проведений рентген-флуоресцентний аналіз зразків клиноптилоліту,

які були одержані після сорбції Pr(III) з модельних розчинів, які крім Pr(III) містили інший РЗЕ. Сорбцію Pr(III) здійснювали при рН 9,0 на непрожарених та прожарених при 250°C та 400°C зразках клиноптилоліту. Результати рентген-флуоресцентного аналізу наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Результати рентген-флуоресцентного визначення вмісту РЗЕ в зразках клиноптилоліту після сорбції 1,0 мкг/мл Pr(III) з індивідуальних та модельних розчинів (рН 9,0)

Супутній елемент	Об'єм розчину, мл	Температура термічної обробки клиноптилоліту, °С	Частка сорбованого РЗЕ, %
—	5000	250	Pr(100)
—	8000	350	Pr(100)
—	5000	400	Pr(100)
—	8000	БТО*	Pr(100)
1,0 мкг/мл Sc(III)	5000	400	Pr(100), Sc(29)
1,0 мкг/мл Nd(III)	8000	БТО*	Pr(100), Nd(25)
1,0 мкг/мл Nd(III)	5000	250	Pr(100), Nd(19)
1,0 мкг/мл Eu(III)	5000	250	Pr(100), Eu(18)
1,0 мкг/мл Ce(III)	3000	350	Pr(100), Ce(39)

БТО* – клиноптилоліт без термічної обробки

Дані табл. 4.2 показують, що при концентруванні слідових кількостей Pr(III) з модельних розчинів, які містять співмірні кількості Sc(III), Nd(III), Eu(III) і Ce(III), відбувається часткове відділення празеодиму від цих РЗЕ.

Після з'ясування оптимальних умов сорбції іонів празеодиму(III) на клиноптилоліті важливою проблемою є їхня десорбція. Як десорбенти використовували розчини солей NaCl, KCl, підкислені розчини цих солей, а також розчин HCl (табл. 4.3) [231].

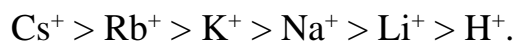
Дані вказують на те, що найкращим десорбентом є 1 М розчин KCl, підкислений розчином HCl до pH 3,0. При цьому десорбується весь Pr(III), що сконцентрований на клиноптилоліті.

Таблиця 4.3

Ефективність десорбції празеодиму(III) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 3,0)	100
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 3,2)	90
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 3,8)	85
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 3,8)	75
1 М KCl	55
1 М NaCl	45
HCl (pH 3,0)	10

Результати вивчення десорбції Pr(III) добре корелюються із рядом селективності іонного обміну на клиноптилоліті [137]:



Досліджено вплив поширених іонів природних і стічних вод на концентрування Pr(III) на клиноптилоліті. Високі вмісти цих іонів не впливають на значення максимальної сорбційної ємності цеоліту (табл. 4.4) [231].

Отже, згідно з експериментальними даними, оптимальні умови сорбції Pr(III) на закарпатському клиноптилоліті: діаметр зерен цеоліту – 0,20-0,31 мм; температура попередньої термічної обробки клиноптилоліту – 350°C; pH 9,0; швидкість пропускання розчину Pr(III) з концентрацією 1,0 мкг/г через сорбент – 5,0 мл/хв. Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно празеодиму(III) в таких умовах становить 47,5 мг/г.

На основі отриманих даних розроблена методика концентрування слідових кількостей Pr(III) в режимі твердофазової екстракції. Після концентрування

вміст Pr(III) в розчині визначали за допомогою градуйованого графіка (рис. 4.3) згідно з описаною нижче спектрофотометричною методикою [231].

Таблиця 4.4

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність
клинотилоліту стосовно Pr(III) ($C_{\text{Pr(III)}} = 1,0$ мкг/мл; рН 9,0; температура
термічної обробки сорбенту – 350 °С)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Pr(III)}}$
Na ⁺	600
K ⁺	600
NH ₄ ⁺	500
Mg ²⁺	100
Ca ²⁺	30
Cl ⁻	1500
NO ₃ ⁻	1500
SO ₄ ²⁻	1000

Методика визначення. Сорбент готують таким чином: зразок природного закарпатського клинотилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,20-0,31 мм і промивають дистильованою водою. Клинотилоліт висушують за кімнатної температури, прожарюють в муфельній печі при 350°C впродовж 2,5 год, а потім охолоджують в ексікаторі. Тоді, 0,5-2,0 л досліджуваного розчину підкислюють нітратною кислотою до рН ~ 1, нагрівають на піщаній бані протягом 1 год, після цього фільтрують через паперовий фільтр. До фільтрату додають розчин NaOH до рН ~ 7, а потім трис-буферний розчин з рН 9,0. Концентрація буферного розчину в кінцевому об'ємі – $3,5 \cdot 10^{-4}$ М. Одержаний розчин пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,60 г, зі швидкістю 3,0 мл/хв, використовуючи перистальтичну помпу. Через патрон пропускають 50,0 мл дистильованої води з такою ж швидкістю. Для десорбції сорбованого на

клиноптилоліті Pr(III) 15,0 мл 1 М розчину KCl, підкисленого HCl до pH 3,0, пропускають через патрон зі швидкістю 0,50 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу ємністю 25 мл, додають 5 мл дистильованої води, підкислюють 1 М HCl до pH ~ 1 і доводять дистильованою водою об'єм розчину до мітки і перемішують.

Вміст празеодиму в розчині визначають спектрофотометричним методом з арсеназо III. Для цього 2 мл свіжоприготовленого 1% розчину аскорбінової кислоти додають до досліджуваного розчину, через 2 хв додають 4 мл 5% розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 мл 5% розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину з pH 3,5 і 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розбавляють дистильованою водою до 40 мл, перемішують і доводять pH до $2,6 \pm 0,1$. Розчин переносять у мірну колбу об'ємом 50,0 мл, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки і перемішують. Тоді вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при 650 нм. Як розчин порівняння використовують «холостий розчин» (містить всі компоненти, крім Pr(III)).

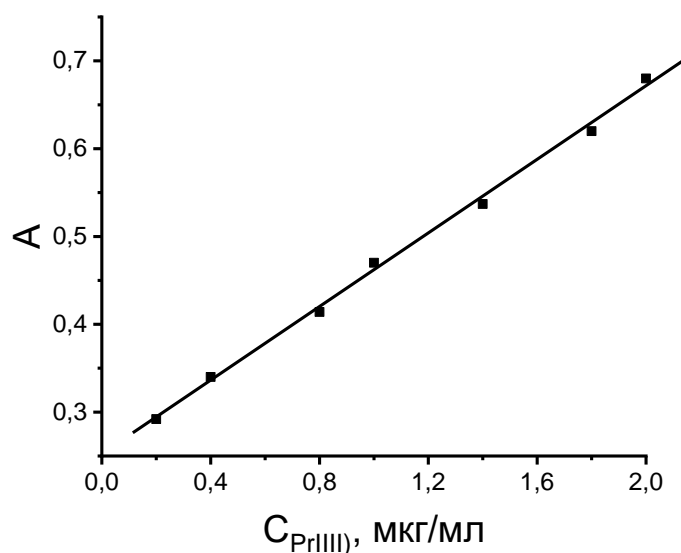


Рис. 4.3. Градуирований графік для спектрофотометричного визначення Pr(III) після концентрування на клиноптилоліті

$$\text{Рівняння прямої: } A = 0,252 + 0,209C_{Pr(III)}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9985$$

Враховуючи фактор збагачення, межа виявлення методу – 0,70 нг/мл, а лінійність спостерігається в діапазоні 2,0-100 нг/мл.

4.2. Концентрування та визначення Gd

4.2.1. Методика з використанням природної форми клиноптилоліту

Встановлено, що сорбційна ємність природної форми закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Gd(III) залежить від рН розчину гадолінію (рис. 4.4). Найефективніше цеоліт сорбує Gd(III) зі слабколужних розчинів при рН 9,5 [232].

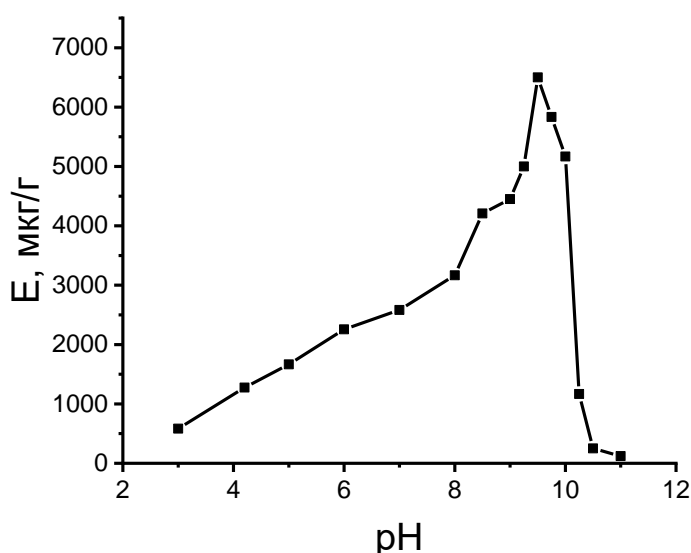


Рис. 4.4. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) від рН розчину ($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0$ мкг/мл)

Для забезпечення сталості рН доречно використовувати не розчин лугу, а буферний розчин. Досліджено можливість використання аміачного та боратного буферних розчинів під час сорбції Gd(III). У середовищі аміачного буферного розчину Gd(III) практично не сорбується на клиноптилоліті. Це пов'язано з тим, що катіони NH_4^+ , що є в буферному розчині, ефективно сорбуються на цьому цеоліті і заважають сорбції іонів Gd(III). Однак, із середовища боратного буферного розчину сорбція Gd(III) на природному клиноптилоліті можлива. На фоні $4 \cdot 10^{-4}$ М боратного буферного розчину значення максимальної сорбційної

ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 65% від сорбційної ємності, яку досягли з розчину Gd(III) з pH 9,5, що створювали за допомогою розчину NaOH [233].

Слідові кількості Gd(III) у розчинах з pH 9,5 існують переважно у формі $Gd(OH)_3$ (~ 95%) і частково у формі $Gd(OH)_2^+$ (~ 5%) (рис. 3.4). Таким чином, сорбція Gd(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту відбувається шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду гадолінію(III) на поверхні цеоліту. Для підтвердження цього факту нами були проведені дослідження впливу етанолу на сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Gd(III).

Відомо [228], що Gd(III) є більш гідролізований у водно-етанольних розчинах, ніж у воді. З огляду на це, вивчена сорбційна ефективність клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Gd(III) ($C_{Gd(III)} = 1,0$ мкг/мл) з водних та водно-етанольних розчинів при pH 9,5 і pH 8,5. Сорбційна ємність клиноптилоліту при pH 9,5 є однаковою, як у водному так і водно-етанольному (25% C_2H_5OH) розчинах (табл. 4.5). Тоді як ефективність сорбції клиноптилоліту у водно-етанольному розчині при pH 8,5 зростає більше ніж на 30% в порівнянні з водним розчином Gd(III) при pH 8,5 [235].

Таблиця 4.5

Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Gd(III)
у водно-етанольних розчинах
($C_{Gd(III)} = 1,0$ мкг/мл, непрожарений клиноптилоліт)

pH	Сорбційна ємність, мкг/г	
	без C_2H_5OH	25% (об.) C_2H_5OH
9,5	6500	6500
8,5	4000	5300

Слідові кількості Gd(III) при pH 8,5 у водних розчинах лише на ~ 40% знаходяться у формі $Gd(OH)_3$ (рис. 3.4). У водно-етанольному розчині Gd(III) такої ж кислотності вміст розчинної гідролізованої форми $Gd(OH)_3$ зростає, і

тому спостерігається збільшення сорбційної ємності цеоліту. Водночас, у водному розчині при pH 9,5 слідові кількості Gd(III) вже перебувають практично повністю у формі $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (рис.3.4). Тому і сорбційна ємність клиноптилоліту не змінюється у водно-етанольному розчині Gd(III) при такій кислотності.

Досліджено сорбційні властивості природного клиноптилоліту щодо Gd(III) залежно від попередньої термічної обробки цеоліту (рис. 4.5) [233].

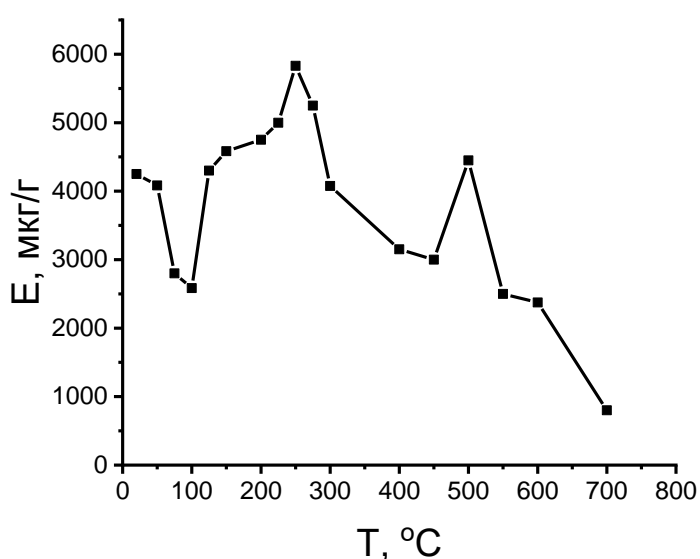


Рис. 4.5. Сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Gd(III) за різної температури попередньої обробки
($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \text{ мкг/мл}$, pH 9,5)

На кривій залежності сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Gd(III) від температури попередньої термічної обробки зразків сорбенту є два максимуми при 250°C і 500°C. Відомо [236], що в гідратованому цеоліті молекули води утворюють циклічні гексамери, які стабілізовані водневими зв'язками до атомів оксигену цеолітного каркасу. Тому, в такому стані молекули води не містять вільних OH-груп, які є адсорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно металів. Циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих гідроксокомплексів Gd(III). При підвищенні температури попереднього прожарювання клиноптилоліту до $\geq 200^\circ\text{C}$ під час десорбції лігандної води відбувається часткове руйнування водневих зв'язків, тому руйнуються циклічні гексамери, і з'являються вільні OH-групи тієї частини

молекули води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з каркасом цеоліту. Різке збільшення ефективності сорбції Gd(III) зразками клиноптилоліту, які прожарені при 200-250°C (рис. 4.5), пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул води, а також поверхневих силанольних груп Si-OH. У температурному інтервалі 450-550°C відбуваються процеси глибинного дегідроксилювання поверхні цеоліту [237]. Під час таких процесів суттєво зменшується кількість поверхневих ОН-груп клиноптилоліту, однак це суттєво полегшує доступ гідролізованих форм Gd(III) до силоксанових груп Si-O-Si та груп Si-O-Al, до яких також координується цей лантаноїд під час сорбції на поверхні цеолітів [238]. У закарпатському клиноптилоліті ці процеси відбуваються на зразках, які попередньо прожарені при температурі 500°C (рис. 4.5).

Встановлено, що сорбційна ємність клиноптилоліту залежить від концентрації розчину солі Gd(III). При підвищенні концентрації Gd(III) спостерігається зниження сорбційної ємності цеоліту (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від концентрації розчину Gd(III) (клиноптилоліт попередньо прожарений при 250°C)

Концентрація розчину Gd(III), мкг/мл (рН)	Сорбційна ємність, мг/г
0,50 (9,5)	6,5
1,0 (9,5)	5,8
5,0 (9,5)	5,0
10,0 (9,5)	2,5
10,0 (9,0)	5,0

При підвищенні загальної концентрації металу утворення гідроксиду Gd(OH)₃, який найефективніше сорбується клиноптилолітом, починається за нижчого рН. Зокрема, в $7,0 \cdot 10^{-6}$ М розчині Gd(III) нейтральний гідроксид починає утворюватись при рН 8,3, а за збільшення загальної концентрації Gd(III) до

$1,0 \cdot 10^{-4}$ М гідроксид $\text{Gd}(\text{OH})_3$ утворюється вже при рН 7,8 (рис. 3.4-3.5). Таким чином, оптимальне значення рН $1,0 \cdot 10^{-4}$ М розчину $\text{Gd}(\text{III})$ для ефективної сорбції клиноптилолітом цього лантаноїду буде меншим \sim на 0,5 від значення рН, за якого найкраще сорбується $\text{Gd}(\text{III})$ із $7,0 \cdot 10^{-6}$ М розчину. Отримані експериментальні дані підтверджують таку тенденцію. Зокрема, за зниження рН розчину з концентрацією 10,0 мкг/мл $\text{Gd}(\text{III})$ ($6,4 \cdot 10^{-5}$ М) від 9,5 до 9,0 сорбційна ємність клиноптилоліту зростає вдвічі (табл. 4.6) [233].

Максимальна сорбція $\text{Gd}(\text{III})$ проявляється з розчинів при рН 9,5 на зразках клиноптилоліту, попередньо прожарених при температурі 250 °С. Водночас, такі зразки цеоліту практично не сорбують $\text{Nd}(\text{III})$ [232], $\text{Tb}(\text{III})$ [192] та $\text{Eu}(\text{III})$ [195]. Крім того, в слабколужних розчинах (рН 9,5) сорбція $\text{Nd}(\text{III})$ є незначною [232]. Таким чином, у відповідно підібраних умовах можна селективно концентрувати на закарпатському клиноптилоліті слідові кількості $\text{Gd}(\text{III})$ в присутності $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ або $\text{Eu}(\text{III})$. Це припущення підтверджено рентген-флуоресцентним аналізом зразків клиноптилоліту, отриманих після сорбції $\text{Gd}(\text{III})$ з модельних розчинів, які, крім $\text{Gd}(\text{III})$, містили один з зазначених РЗЕ (табл. 4.7).

Таблиця 4.7

Результати рентген-флуоресцентного визначення вмісту РЗЕ в зразках клиноптилоліту після сорбції 1,0 мкг/мл $\text{Gd}(\text{III})$ з індивідуальних та модельних розчинів (рН 9,5)

Супутній елемент	Об'єм розчину, мл	Температура термічної обробки клиноптилоліту, °С	Частка сорбованого РЗЕ, %
—	2000	БТО*	Gd(100)
—	3000	250	Gd(100)
1,0 мкг/мл Nd(III)	2000	БТО*	Gd(100), Nd(26)
1,0 мкг/мл Nd(III)	3000	250	Gd(100), Nd(24)
1,0 мкг/мл Tb(III)	3000	250	Gd(100), Tb(28)
1,0 мкг/мл Eu(III)	3000	250	Gd(100), Eu(13)

БТО* – клиноптилоліт без термічної обробки

Згідно з експериментальними даними, за допомогою закарпатського клиноптилоліту можна частково відділити Gd(III) від Nd(III), Tb(III) та Eu(III).

З метою вибору ефективних десорбентів Gd(III), сорбованого на природному клиноптилоліті, апробовано розчини солей лужних металів та підкислені розчини цих солей (табл. 4.8).

Таблиця 4.8

Ефективність десорбції Gd(III) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 2,6)	100
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 2,6)	95-98
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 4,0)	60
1 М NaCl	40
1 М NaNO ₃ (підкислений розчином HNO ₃ до pH 4,0)	65

Найкращим десорбентом Gd(III) є 1 М розчин KCl, підкислений розчином HCl до pH 2,6. Дані цього експерименту підтверджують той факт, що сорбція гадолінію відбувається за рахунок адсорбції гідролізованих форм Gd(III) на поверхні природного клиноптилоліту. Підкислені розчини солей лужних металів попередньо розчиняють гідролізовані форми Gd(III), які адсорбовані на поверхні цеоліту, а потім відбувається десорбція лантанної з клиноптилоліту [233].

Вивчено вплив сторонніх іонів, що містяться у природних та стічних водах, на концентрування слідових кількостей Gd(III) клиноптилолітом. Встановлено, що сорбція Gd(III) на цеоліті відбувається на фоні високих вмістів макрокомпонентів вод (табл. 4.9).

Отже, оптимальні умови сорбції Gd(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту: діаметр зерен цеоліту – 0,20-0,31 мм; температура попередньої термічної обробки клиноптилоліту – 250°C; pH – 9,5; швидкість пропускання розчину Gd(III) з концентрацією 0,50 мкг/мл через сорбент – 5,0 мл/хв. Максимальна сорбційна ємність клиноптилоліту в таких умовах стосовно Gd(III) становить 6,5 мг/г.

Таблиця 4.9

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Gd(III) ($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0$ мкг/мл; pH 9,5; температура термічної обробки сорбенту – 250 °C)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Gd(III)}}$
Na^+	2000
K^+	2000
NH_4^+	100
Mg^{2+}	300
Ca^{2+}	100
Cl^-	2000
NO_3^-	2500
SO_4^{2-}	1000

Розроблена методика концентрування слідових кількостей Gd(III) у режимі твердофазової екстракції з подальшим його визначенням спектрофотометричним методом за допомогою градуйованого графіка (рис. 4.6).

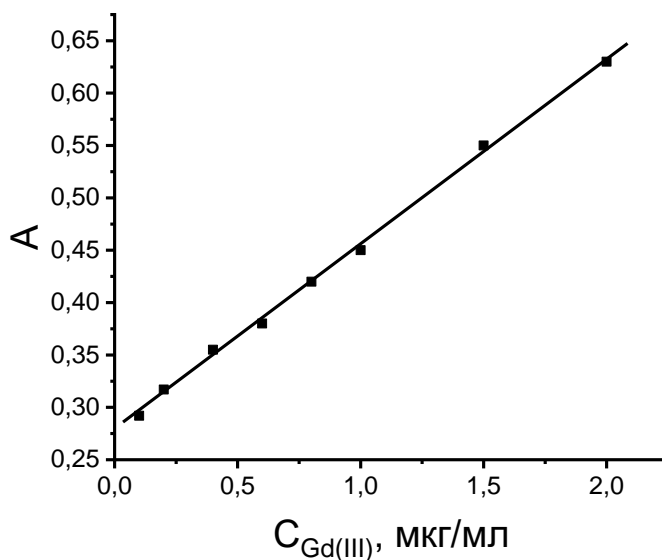


Рис. 4.6. Градуированный график для спектрофотометрического определения Gd(III) після концентрування на клиноптилоліті

$$\text{Рівняння прямої: } A = 0,278 + 0,1769C_{\text{Gd(III)}}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9991$$

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,20-0,31 мм, промивають дистильованою водою. Висушений за кімнатної температури клиноптилоліт прожарюють у муфельній печі при 250°C впродовж 2,5 год. Охолоджують сорбент в ексикаторі. До 0,5-2,0 л досліджуваної води додають розчин HNO_3 до $\text{pH} \sim 1$ і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують через паперовий фільтр “синя стрічка”. До відфільтрованої проби води додають розчин NaOH до $\text{pH} \sim 7$ та боратний буферний розчин з $\text{pH} 9,5$. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об’ємі повинна становити $4 \cdot 10^{-4}$ М. За допомогою перистальтичної помпи розчин пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,60 г, зі швидкістю 5,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл дистильованої води з тією ж швидкістю. Десорбцію Gd(III) проводять таким чином: 15 мл 1 М розчину KCl , підкисленого розчином HCl до $\text{pH} 2,6$, пропускають через патрон зі швидкістю 0,50 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об’ємом 25,0 мл. До елюату додають 5 мл дистильованої води, розчин перемішують і за допомогою 1 М HCl встановлюють $\text{pH} \sim 1$. Об’єм розчину в мірній колбі доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Вміст Gd(III) у розчині визначають спектрофотометричним методом за допомогою арсеназо III. Згідно з цим методом до певного об’єму досліджуваного розчину ($\text{pH} \sim 1$) додають 2 мл 1% свіжоприготовленого розчину аскорбінової кислоти. Через 2 хв додають 4 мл 5% розчину сульфосаліцилової кислоти, 2 мл 0,05 М розчину трилону Б, 5 мл 5% розчину калій-натрій тартрату, 1 мл форміатного буферного розчину ($\text{pH} 3,5$), 4 мл 0,05% арсеназо III, розводять дистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і доводять pH розчину до $2,6 \pm 0,1$. Переносять у мірну колбу об’ємом 50,0 мл, дистильованою водою доводять об’єм розчину до позначки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при $\lambda = 650$ нм, як розчин порівняння використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Gd(III) («холостий розчин»). Для побудови градуюваного графіка (рис. 4.6) замість досліджуваного розчину

наливають певний об'єм стандартного розчину Gd(III) з розрахунку, щоб концентрації Gd(III) в кінцевому розчині становили 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 1,5; 2,0 мкг/мл.

Враховуючи фактор збагачення, межа виявлення методу становить 0,70 нг/мл, лінійність спостерігається в діапазоні 2,0-100 нг/мл.

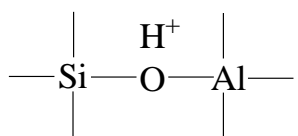
4.2.2. Методика з використанням кислотного модифікованого клиноптилоліту

Одним з методів активації природних цеолітів є їхнє оброблення кислотою. Кислотний модифікований клиноптилоліт суттєво відрізняється від природного сорбційними властивостями. Закарпатський клиноптилоліт є високосиліційним і кислотостійким, тому його Н-форму можна отримати обробивши кислотою. Сорбційна здатність Н-форми клиноптилоліту залежить від концентрації і природи кислот, якими модифікується цеоліт. Тому вивчено сорбційну здатність зразків клиноптилоліту стосовно Gd(III), оброблених розчинами мінеральних кислот різної концентрації. Використовували хлоридну, нітратну та сульфатну кислоти.

З'ясовано, що найефективніше сорбує Gd(III) кислотний модифікований зразок, одержаний при обробці 1 М розчином H_2SO_4 (рис. 4.7).

Як і у випадку використання сульфатної кислоти, найефективнішими сорбентами виявились зразки клиноптилоліту, які оброблені також розведеними розчинами хлоридної (0,5 М) і нітратної (1 М) кислот. Під час кислотної модифікації клиноптилоліту збільшується концентрація ОН-груп, зокрема силанольних ОН-груп.

Під час обробки клиноптилоліту розведеними (0,1-1 М) розчинами кислот відбувається іонний обмін без суттєвого деалюмінівання цеоліту і без помітного впливу на його структуру [144]. При цьому збільшується концентрація обмінних протонів і формуються мостикові гідроксильні групи типу



Саме поверхневі ОН-групи цеолітів в найбільшій мірі відповідальні за сорбцію важких металів. У цьому випадку може розчинятись Al_2O_3 , який міститься на поверхні зерен клиноптилоліту, і незначна частина алюмооксигенових тетраедрів, які нестійкі в кислотному середовищі. Під час обробки клиноптилоліту розчинами кислот також відбувається розблокування каналів, оскільки розчиняється аморфний (некаркасний) Al_2O_3 [235].

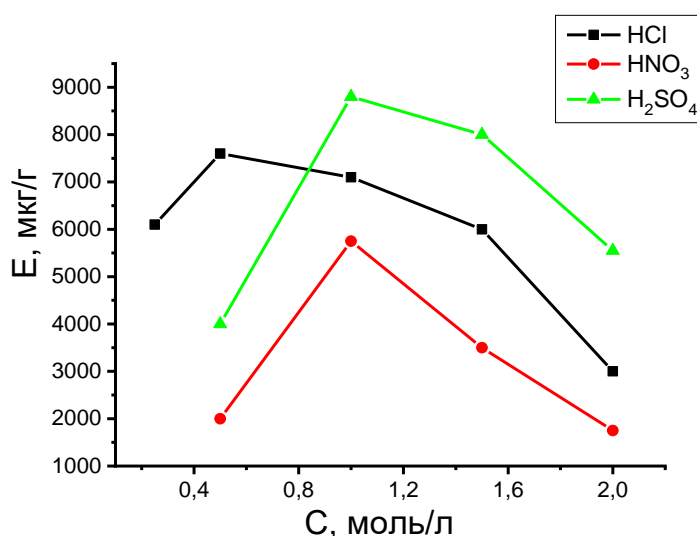


Рис. 4.7. Сорбційна ємність кислотного модифікованого клиноптилоліту стосовно Gd(III) залежно від концентрації кислоти-модифікатора
($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0 \text{ мкг/г}$, $\text{pH } 9,5$)

У подальших дослідженнях використовували кислотно модифіковані зразки клиноптилоліту, одержані його обробкою 1 М розчином H_2SO_4 .

Встановлено, що сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно Gd(III) суттєво залежить від pH розчину гадолінію (рис.4.8). Найвище значення сорбційної ємності спостерігається зі слабколужних розчинів при $\text{pH } 10,0$.

Стале значення pH забезпечували за допомогою буферного розчину. Визначено, що в середовищі $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ боратного буферного розчину ($\text{pH } 10,0$) значення максимальної сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту стосовно

Gd(III) становить 70% від сорбційної ємності, яку досягають з розчину Gd(III) з рН 10,0, яке створювали за допомогою розчину NaOH.

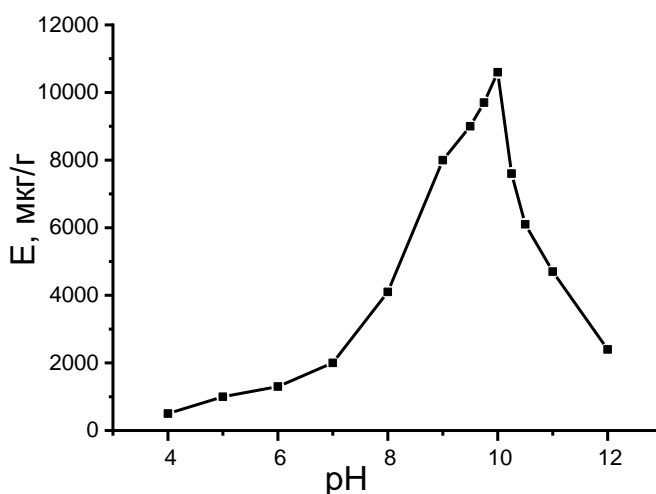


Рис. 4.8. Залежність сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту стосовно Gd(III) від рН розчину ($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0$ мкг/мл)

За низької загальної концентрації металу, яка є співмірною з тою, при якій проводились дослідження, при оптимальному рН сорбції (10,0) гадоліній знаходиться у формі $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (рис. 3.4). Тобто, сорбція Gd(III) на кислотно модифікованому клиноптилоліті здійснюється шляхом адсорбції розчинних гідролізованих форм Gd(III) на поверхні цеоліту.

Сорбційна ємність Н-клиноптилоліту зменшується при підвищенні концентрації Gd(III) в розчині (табл. 4.10) [235].

Значне зменшення сорбційної ємності Н-клиноптилоліту стосовно Gd(III) при збільшенні концентрації цього РЗЕ ми пов'язуємо з ймовірним утворенням аніонної форми $\text{Gd}(\text{OH})_4^-$, яка не сорбується на цеоліті. Нейтральна гідролізована форма $\text{Gd}(\text{OH})_3$ з розчинів Gd(III) при концентрації $7,0 \cdot 10^{-6}$ М починає утворюватися при рН 8,3 (рис. 3.4). В той же час, наші розрахунки показали, що при підвищенні концентрації Gd(III) в 10 разів утворення $\text{Gd}(\text{OH})_3$ починається при нижчому рН ($\geq 7,8$), а це означає, що повнота утворення $\text{Gd}(\text{OH})_3$ досягається при дещо нижчому значенні рН в порівнянні з розрахунками, де концентрація Gd(III) становить $7,0 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 3.5). Тому, в розчинах при рН 10,0 з

концентрацією, що є на порядок вищою за $7,0 \cdot 10^{-6}$ М частково утворюється $\text{Gd}(\text{OH})_4^-$, а це призводить до зменшення сорбційної ємності (табл. 4.10).

Таблиця 4.10

Залежність сорбційної ємності кислотного модифікованого клиноптилоліту від концентрації розчину $\text{Gd}(\text{III})$ (рН 10,0)

Концентрація розчину $\text{Gd}(\text{III})$, мкг/мл	Сорбційна ємність, мг/г
0,50	8,2
1,0	7,5
5,0	5,0
10,0	3,6

На сорбційні властивості Н-форми закарпатського клиноптилоліту суттєво впливає його термічна обробка. Максимальною є сорбційна ємність непрожареного Н-клиноптилоліту (рис. 4.9).

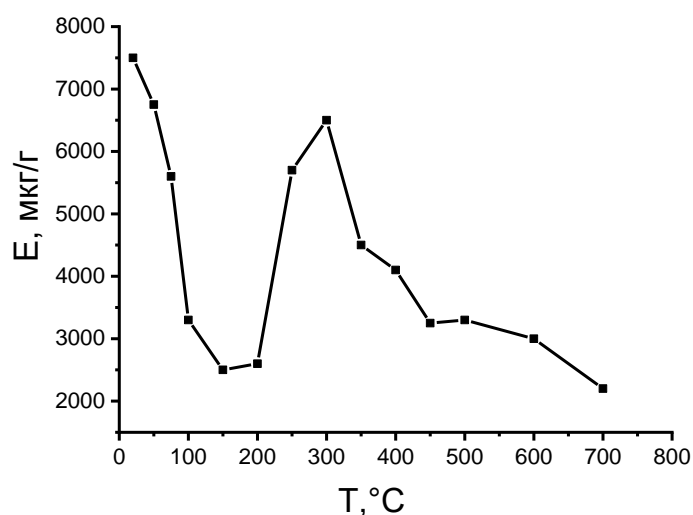


Рис. 4.9. Залежність сорбційної ємності Н-клиноптилоліту стосовно $\text{Gd}(\text{III})$ від температури попередньої обробки ($C_{\text{Gd}(\text{III})} = 1,0$ мкг/мл, рН 10,0)

Попереднє прожарювання кислотного модифікованого клиноптилоліту до 150°C погіршує його адсорбційні властивості стосовно гадолінію(III). Згідно з [144] в цій температурній області можлива часткова аморфізація структури

Н-форми клиноптилоліту, що, ймовірно, і є причиною зниження його адсорбційної ефективності. Оскільки адсорбційно-активними центрами різних форм закарпатського цеоліту стосовно іонів металів є переважно поверхневі ОН-групи, то різке збільшення ефективності адсорбції зразків кислотно модифікованого клиноптилоліту, прожарених за температури 300°C, пов'язане із збільшенням поверхневих ОН-груп у структурі цеоліту [144, 239]. Подальше стрімке зменшення сорбційної ємності Н-форми клиноптилоліту за температур 350-450°C пояснюється процесами глибинного дегідроксилювання поверхні цеоліту та його аморфізацією. Як було показано в [144], саме в цьому температурному інтервалі аморфізація Н-клиноптилоліту є найбільш суттєвою.

Наступним етапом роботи був пошук ефективних десорбентів Gd(III), який сконцентрований на Н-клиноптилоліті. Експериментально встановлено (табл. 4.11), що 100% вилучення Gd(III) з кислотно модифікованого клиноптилоліту спостерігається при використанні 1 М розчину HCl та 1 М розчину KCl, який підкислений HCl до pH 4,0 [235]. Це додатково підтверджує те, що Gd(III) сорбується на поверхні Н-форми клиноптилоліту у вигляді розчинної гідролізованої форми.

Таблиця 4.11

Десорбція Gd(III) з кислотно модифікованого клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 4,0)	100
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 4,0)	90
1 М KCl	75
1 М NaCl	65
0,5 М KCl	70
1 М HCl	100
0,10 М HCl	75
1,0 10 ⁻⁴ М HCl	10

Вивчено вплив сторонніх іонів, що містяться у природних та стічних водах, на концентрування Gd(III) Н-формою клиноптилоліту. Концентрація стороннього іона, яка не знижувала сорбційну ємність кислотного модифікованого клиноптилоліту щодо Gd(III), вважалася допустимою концентрацією цього іона. Досить високі вмісти сторонніх компонентів води не перешкоджають сорбції слідових кількостей Gd(III) (табл. 4.12) [235].

Максимальне значення сорбційної ємності кислотного модифікованого закарпатського клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 8,2 мг/г (табл. 4.10), що ~ на 30% більше, ніж відповідне значення сорбційної ємності природної форми цього цеоліту (табл. 4.4). Оптимальні умови концентрування Gd(III) на Н- формі клиноптилоліту: діаметр зерен сорбенту – 0,20-0,31 мм; швидкість пропускання розчину солі гадолінію (III) з концентрацією 0,50 мкг/мл через сорбент – 5,0 мл/хв; рН 10,0.

Таблиця 4.12

Вплив сторонніх іонів на процес сорбції Gd(III) на Н-клиноптилоліті
($C_{\text{Gd(III)}} = 1,0$ мкг/мл, рН 10,0)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іон}}/C_{\text{Gd(III)}}$
Na^+	1200
K^+	1000
Mg^{2+}	150
Ca^{2+}	30
NH_4^+	100
Cl^-	1000
NO_3^-	1500
SO_4^{2-}	1000

Розроблено методику концентрування слідових кількостей Gd(III) у режимі твердофазової екстракції під час підготовки вод до аналізу. Після концентрування вміст Gd(III) в розчині визначали за допомогою градуйованого

графіка (рис. 4.10) згідно з описаною нижче спектрофотометричною методикою [235].

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію зерен сорбенту з діаметром гранул 0,20-0,31 мм, промивають дистильованою водою і висушують при 20°C. Зразок клиноптилоліту масою 6,0 г обробляють 200 мл 1 М розчином H_2SO_4 протягом 24 год при кімнатній температурі. Потім кислоту зливають, цеоліт ретельно промивають дистильованою водою і висушують при кімнатній температурі. 0,5-2 л аналізованої води підкислюють нітратною кислотою до $\text{pH} \sim 1$ і нагрівають на піщаній бані протягом 1 год. Воду фільтрують через фільтр «синя стрічка». До фільтрату додають розчин NaOH до $\text{pH} \sim 7$, а потім боратний буферний розчин з $\text{pH} 10,0$. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об'ємі повинна становити $1,5 \cdot 10^{-4}$ М. Одержаний розчин пропускають через концентрувальний патрон з 0,60 г сорбенту за допомогою перистальтичної помпи зі швидкістю 3,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл дистильованої води з такою ж швидкістю. Десорбцію іонів гадолінію(III) проводять, пропускаючи через сорбційний патрон 15 мл 1 М розчину HCl зі швидкістю 0,50 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об'ємом 25,0 мл, додають 5 мл дистильованої води і за допомогою розчину HCl встановлюють $\text{pH} \sim 1$. Об'єм розчину в мірній колбі доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

Отриманий розчин аналізують на вміст Gd(III) спектрофотометричним методом. Для цього до розчину, який аналізують додають 2 мл свіжеприготовленого розчину 1% аскорбінової кислоти. Через 2 хв вносять 4 мл 5% розчину калій-натрій тартрату, 5 мл 5% розчину сульфосаліцилової кислоти, 1 мл розчину форміатного буферу ($\text{pH} 3,5$) і 4 мл 0,05% розчину арсеназо III. Об'єм одержаного розчину доводять до 40 мл дистильованою водою і встановлюють $\text{pH} 2,6 \pm 0,1$ за допомогою 0,1 М розчину NaOH . Потім розчин переносять у мірну колбу на 50,0 мл, доводять до мітки дистильованою водою, перемішують і вимірюють його оптичну густину за допомогою

спектрофотометра DR/4000 V (HACH) при 650 нм. Як розчин порівняння використовують розчин, який містить всі компоненти, крім Gd(III).

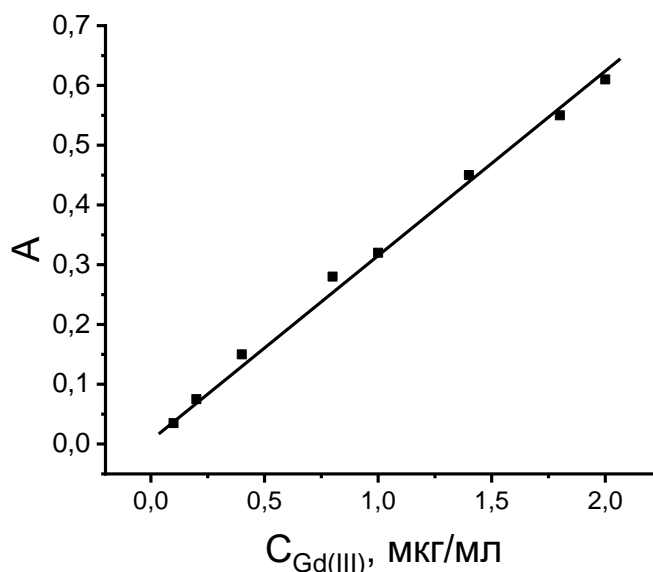


Рис. 4.10. Градуирований графік для спектрофотометричного визначення Gd(III) після концентрування на Н-клиноптилоліті

$$\text{Рівняння прямої: } A = 0,021 + 0,298C_{\text{Gd(III)}}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9984$$

З врахуванням фактору збагачення, межа виявлення методу становить 0,3 нг/мл, лінійність спостерігається в діапазоні 1-200 нг/мл.

4.3. Концентрування та визначення Yb

Досліджено сорбцію іонів ітербію (III) на закарпатському клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 4.11). Отримані дані показують, що Yb(III) найкраще сорбується на цеоліті зі слабколужних розчинів при рН 10,0 [234].

Для забезпечення сталості рН розчину Yb(III) доцільно використовувати буферний розчин. З'ясовано, що слідові кількості Yb(III) ефективно сорбуються на природному клиноптилоліті на фоні боратного буферного розчину. Встановлено, що якщо до попередньо нейтралізованого розчину Yb(III) до рН ~ 7 додати боратний буферний розчин з рН 10,0, то в середовищі $2,1 \cdot 10^{-4}$ М цього буферного розчину значення максимальної сорбційної ємності

клиноптилоліту стосовно Yb(III) становить 95% від сорбційної ємності, яку досягають з розчину Yb(III) з рН 10,0, яке створювали за допомогою розчину NaOH [234].

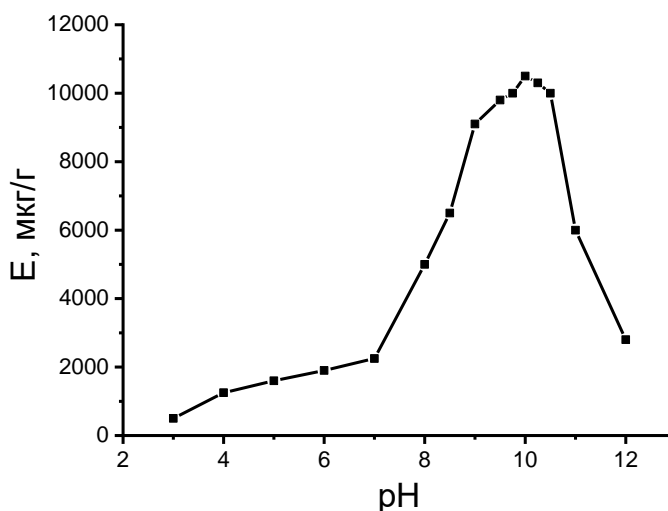


Рис. 4.11. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) від рН розчину ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Сорбція Yb(III) на закарпатському клиноптилоліті відбувається, в основному, шляхом адсорбції розчинного нейтрального гідроксиду Yb(III) на поверхні цеоліту, оскільки в оптимальних умовах сорбції (рН 10,0) слідові кількості Yb(III) перебувають переважно у формі Yb(OH)₃ (рис. 3.8).

Як і в попередніх дослідженнях стосовно Pr(III) та Gd(III), встановлено, що сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту підвищується за зменшення концентрації іонів Yb(III) у розчині (табл. 4.13).

Таблиця 4.13

Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту від концентрації розчину Yb(III) (рН 10,0; непрожарений клиноптилоліт)

Концентрація розчину Yb(III), мкг/мл	Сорбційна ємність, мг/г
0,50	13,2
1,0	10,0
5,0	8,5
10,0	7,0

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Yb(III) сильно залежать від його попередньої термічної обробки (рис. 4.12). Максимальною є сорбційна ємність непрожареного природного клиноптилоліту. Попереднє прожарювання природної форми клиноптилоліту до 100°C призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Yb(III) . У закарпатському клиноптилоліті за температури $\leq 100^\circ\text{C}$ відбувається видалення поверхневої плівки рідкої води [139]. У цій області виділяється лише незначна частка вологи, зв'язаної з цеолітом, – у межах 1–2%. Ймовірно, що саме ці процеси призводять до зменшення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) .

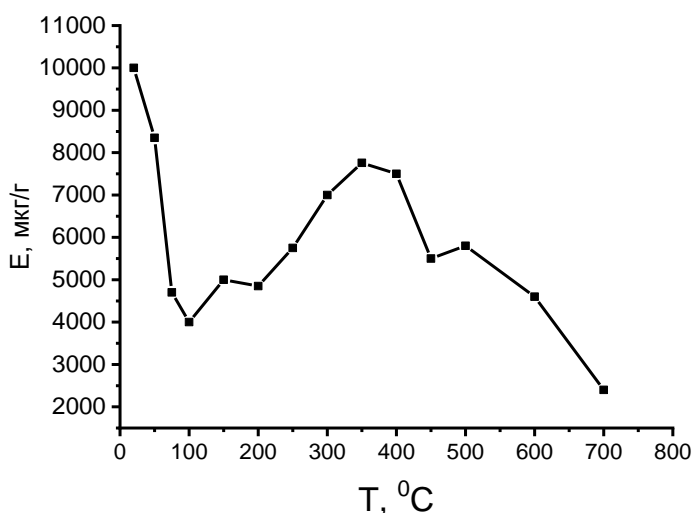
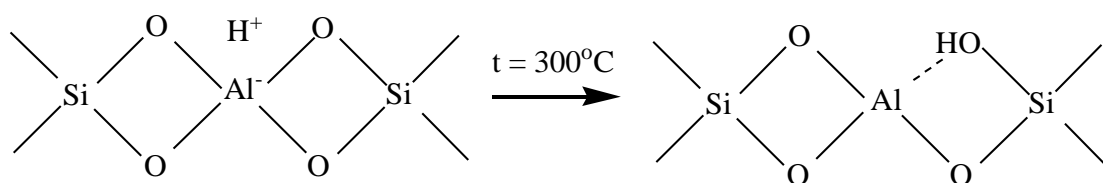


Рис. 4.12. Залежність сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III) від температури попередньої обробки сорбенту ($\text{pH } 10,0$; $C_{\text{Yb(III)}} = 1,0 \text{ мкг/мл}$)

За підвищення температури до 350°C відбувається поступове зростання сорбційної ємності клиноптилоліту. Сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, тому збільшення ефективності сорбції зразків закарпатського клиноптилоліту, прожарених у інтервалі температур $150\text{--}350^\circ\text{C}$, пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул цеолітної води, а також поверхневих силанольних груп (Si-OH), які утворюються за схемою [239]:



Незначне збільшення сорбційної ємності зразків клиноптилоліту, які прожарені при 500°C, пов'язане з утворенням у високотемпературній області силосанових зв'язків на місці тетраедричних вакансій [240]. Зменшення ефективності сорбції клиноптилоліту за температур $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається через процеси глибинного дегідроксилювання поверхні цеоліту та його аморфізацію [144].

Слідові кількості Yb(III) найефективніше сорбуються непрожареними зразками закарпатського клиноптилоліту з розчинів при pH 10,0. Проте, відносно високу сорбційну ємність стосовно Yb(III) проявляють також зразки клиноптилоліту, які попередньо прожарені при температурах 250-400°C (рис. 4.12). У більш лужних розчинах (pH 11,0) ефективність сорбції Yb(III) клиноптилолітом також зберігається достатньо високою (рис. 4.11). Водночас, відомо [195, 197, 199, 200, 231, 232], що інші РЗЕ – Eu(III), Gd(III), Ce(III), Pr(III), Sm(III) та Sc(III) практично не сорбуються на закарпатському клиноптилоліті при pH 11,0. Мінімальна сорбція Nd(III) на цьому цеоліті спостерігається вже в слабколужних (pH 10,0) розчинах [232]. Попередньо прожарені при 250°C зразки закарпатського клиноптилоліту не сорбують Eu(III) [195], а Sc(III) практично не сорбується зразками клиноптилоліту, прожареними при 400°C [197]. Відмінності в умовах сорбції Yb(III) та інших РЗЕ на клиноптилоліті дають можливість кількісно відділити Yb(III) від цих металів.

Проведений рентген-флуоресцентний аналіз зразків клиноптилоліту, одержаних після сорбції Yb(III) з модельних розчинів, які окрім Yb(III) містили ще якийсь інший РЗЕ. Сорбцію Yb(III) здійснювали з розчинів при pH 10,0 і pH 11,0 в динамічних умовах на непрожарених, а також прожарених при 250°C і 400°C зразках клиноптилоліту. Результати рентген-флуоресцентного визначення вмісту РЗЕ в цеолітних зразках наведені в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Результати рентген-флуоресцентного визначення вмісту РЗЕ в зразках
 клиноптилоліту після сорбції 1,0 мкг/мл Yb(III) з індивідуальних
 та модельних розчинів

Супутній елемент	Об'єм розчину, мл	Температура термічної обробки клиноптилоліту, °С	Частка сорбованого РЗЕ, %
pH 10,0			
—	2500	250	Yb(100)
—	3500	400	Yb(100)
1,0 мкг/мл Sc(III)	3000	БТО*	Yb(100), Sc(32)
1,0 мкг/мл Sc(III)	3500	400	Yb(100), Sc(34)
1,0 мкг/мл Nd(III)	5000	БТО*	Yb(100), Nd(19)
1,0 мкг/мл Eu(III)	2500	250	Yb(100), Eu(0)
pH 11,0			
—	3000	БТО*	Yb(100)
1,0 мкг/мл Gd(III)	3000	БТО*	Yb(100), Gd(33)
0,50 мкг/мл Gd(III)	3000	БТО*	Yb(100), Gd(14)
1,0 мкг/мл Ce(III)	3000	БТО*	Yb(100), Ce(21)
1,0 мкг/мл Sm(III)	3000	БТО*	Yb(100), Sm(18)
1,0 мкг/мл Pr(III)	3000	БТО*	Yb(100), Pr(17)

БТО* – клиноптилоліт без термічної обробки

Як показують дані табл. 4.14, слідові кількості Yb(III) можна концентрувати з розчинів, які містять співмірні кількості Sc(III), Gd(III), Ce(III), Pr(III), Sm(III), Nd(III) та Eu(III). Під час концентрування Yb(III) з модельних розчинів сорбується лише незначна частка інших РЗЕ. Це свідчить про те, що закарпатський клиноптилоліт можна використати для часткового відділення ітербію від інших РЗЕ, зокрема від гадолінію, який, як і ітербій, входить до ітрієвої групи. А з допомогою зразків клиноптилоліту, попередньо прожарених при 250 °С, можна досягнути 100% відділення Yb(III) від Eu(III).

Одним з важливих етапів дослідження є пошук десорбентів ітербію(III), який сконцентрований на клиноптилоліті. Як десорбенти використали розчини солей лужних металів (NaCl, KCl), підкислені розчини цих солей, а також розчин HCl. Результати десорбції представлені в табл. 4.15.

Таблиця 4.15

Десорбція ітербію(III) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 2,5)	100
1 М KCl (підкислений розчином HCl до pH 3,0)	92
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 3,0)	88
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до pH 4,0)	70
1 М KCl	50
1 М NaCl	45
HCl (pH 2,5)	15

Найкращим десорбентом ітербію є 1 М розчин NaCl, підкислений розчином HCl до pH 2,5. За допомогою нього можна десорбувати весь Yb(III), який сорбовано на цеоліті [234].

Підкислені розчини солей лужних металів сприяють попередньому розчиненню гідролізованих форм Yb(III), які адсорбовані на поверхні клиноптилоліту, з подальшою десорбцією лантанної.

Вивчено вплив поширених іонів природних та стічних вод на концентрування Yb(III) закарпатським клиноптилолітом (табл. 4.16).

Згідно з експериментальними даними, сорбція слідових кількостей ітербію(III) на цеоліті відбувається в присутності багатьох макрокомпонентів вод. Зокрема, під час концентрування Yb(III) допустимий кратний вміст $C_{\text{іон}}/C_{\text{Yb(III)}}$ K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} є в межах 1000-2000. Такі досить високі вмісти цих іонів не впливають на значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Yb(III).

Таблиця 4.16

Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Yb(III) ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл; рН 10,0; непрожарений клиноптилоліт)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{іон}/C_{Yb(III)}$
Na^+	1200
K^+	1000
Mg^{2+}	200
Ca^{2+}	30
NH_4^+	150
Cl^-	1000
NO_3^-	2000
SO_4^{2-}	1000

Таким чином, оптимальні умови сорбції Yb(III) на природній формі закарпатського клиноптилоліту: рН 10,0; швидкість пропускання розчину Yb(III) з концентрацією 0,50 мкг/мл – 5,0 мл/хв; діаметр зерен сорбенту – 0,20-0,31 мм. Максимальне значення сорбційної ємності стосовно Yb(III) мають непрожарені зразки закарпатського клиноптилоліту – 13,2 мг/г.

На основі отриманих експериментальних даних розроблено метод концентрування слідових кількостей Yb(III) в режимі твердофазової екстракції під час спектрофотометричного аналізу вод. Відповідний градуйований графік зображений на рис. 4.13.

Методика визначення. Сорбент готують так: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,20–0,31 мм, промивають дистильованою водою і висушують за кімнатної температури. 0,5–2,0 л досліджуваної води підкислюють нітратною кислотою до рН ~ 1 і нагрівають на піщаній бані впродовж 1 год, потім фільтрують крізь щільний паперовий фільтр «синя стрічка». До фільтрату додають розчин NaOH до рН ~ 7 , потім боратний

буферний розчин з рН 10,0. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об'ємі становить $2,1 \cdot 10^{-4}$ М. Далі цей розчин за допомогою перистальтичної помпи пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,60 г, зі швидкістю 3,0 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл дистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Yb(III) проводять так: 15 мл 1 М розчину NaCl, підкисленого розчином HCl до рН 2,5, пропускають через патрон зі швидкістю 0,50 мл/хв. Елюат збирають у мірну колбу об'ємом 25,0 мл. До елюату додають 5 мл дистильованої води, розчин перемішують і за допомогою 1 М HCl встановлюють рН ~ 1 . Об'єм розчину в мірній колбі доводять дистильованою водою до мітки і перемішують.

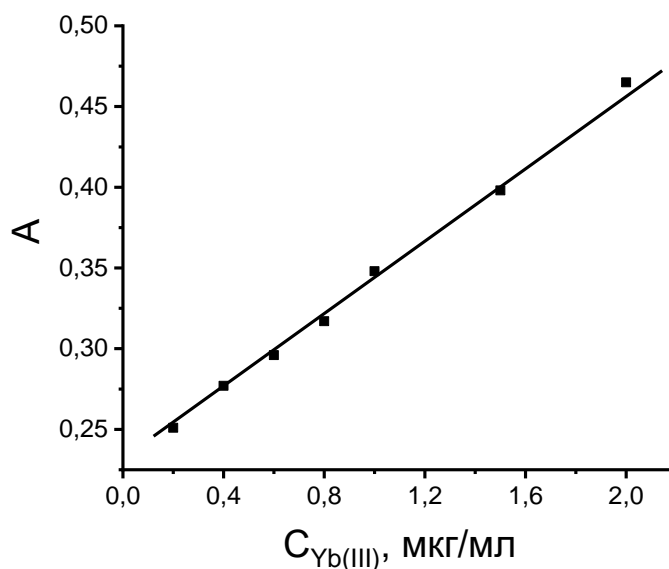


Рис. 4.13. Градуирований графік для спектрофотометричного визначення Yb(III) після концентрування на клиноптилоліті

$$\text{Рівняння прямої: } A = 0,2271 + 0,1173C_{Yb(III)}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9988$$

Вміст Yb(III) у розчині визначають спектрофотометричним методом з арсеназо III. Згідно з цим методом, до досліджуваного розчину (рН ~ 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 рН 3,5, 4 мл 0,05% розчину

арсеназо III, розбавляють дистильованою водою до ~ 40 мл, перемішують і встановлюють $\text{pH } 2,6 \pm 0,1$. Переносять розчин у мірну колбу об'ємом 50,0 мл, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину при 650 нм. Як розчин порівняння, використовують розчин, що містить усі компоненти, крім Yb(III) (розчин «холостого» досліду). Для побудови градуюваного графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Yb(III) з розрахунку, щоб концентрації Yb(III) у кінцевому розчині становили 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 2,0 мкг/мл.

Враховуючи фактор збагачення, нижня межа виявлення методу - 0,7 нг/мл, межі лінійної залежності – 2,0-100 нг/мл.

4.4. Сорбційно-люмінесцентне визначення Yb

Іони ітербію(III), зв'язані в комплекс з деякими органічними лігандами, проявляють достатньо інтенсивну люмінесценцію. При цьому світлова енергія поглинається органічною частиною молекули комплексу, далі відбувається внутрішньомолекулярний перенос енергії від органічного ліганду до іона Yb(III) [43-45, 241, 242]. У такому випадку енергія передається через триплетний стан органічної частини молекули, який за своєю енергією має бути близьким до рівня збудженого стану іона лантаноїду. Сорбція Yb(III) на твердій матриці, зокрема на цеоліті, дозволяє підвищити чутливість та селективність люмінесцентного визначення металу. Сорбований Yb(III) може утворювати комплекси з органічними компонентами.

Автори [241] досліджували здатність іонів ітербію до люмінесценції в комплексах з низкою органічних лігандів. При цьому найбільш сильна ЛМ Yb(III) спостерігалася в його комплексах з фталексоном, 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом та ксиленовим оранжевим. Крім того, достатньо сильна ЛМ проявлялася в комплексі Yb(III) з морином, який є одним з найпоширеніших біоантиоксидантів ряду флавоноїдів і має широкий спектр біологічної дії. Значно

слабша ЛМ ітербію спостерігалася в його сполучі з іншим поширеним антиоксидантом – кверцетином.

З метою розробки сорбційно-люмінесцентних методів визначення ітербію, нами вивчена здатність до люмінесценції іонів Yb(III), сорбованих на природному клиноптилоліті, в комплексі з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, а також в комплексі з морином.

4.4.1. Методика з використанням композиції

«клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній»

1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) відноситься до піридинових азосполук з гідроксильною групою в орто-положенні до азогрупи (рис. 4.14) . Це оранжева аморфна речовина, нерозчинна у воді, добре розчинна в органічних розчинниках (етанолі, бензені, хлороформі та ін.). З іонами багатьох металів ПАН утворює червоні комплекси, які використовуються у фотометричних визначеннях.

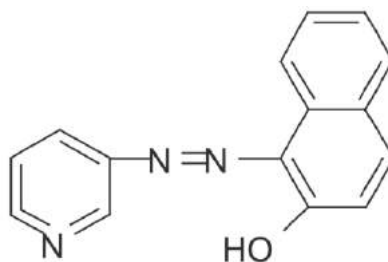


Рис. 4.14. Структурна формула 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу

Встановлено, що композиція «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» є ефективним люмінофором. Спектри збудження та люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» показані на рисунку 4.15. Максимум поглинання комплексу Yb(III) з ПАН є в області 530-550 нм, тому ЛМ збуджували випромінюванням лазера $\lambda = 532$ нм. ЛМ композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» спостерігається в ІЧ-області спектру з максимумом $\lambda = 978$ нм [244].

ЛМ комплексів Yb(III) з ПАН є максимальною при pH=8,5 [44]. У комплексі з Yb(III) ПАН виступає як тридентатний ліганд. Такий хелат утворюється за участю кисню гідроксильної групи, нітрогену піридину, а

також атома нітрогену азогрупи. Співвідношення компонентів у комплексі Yb^{3+} - ПАН становить 1:2 [44].

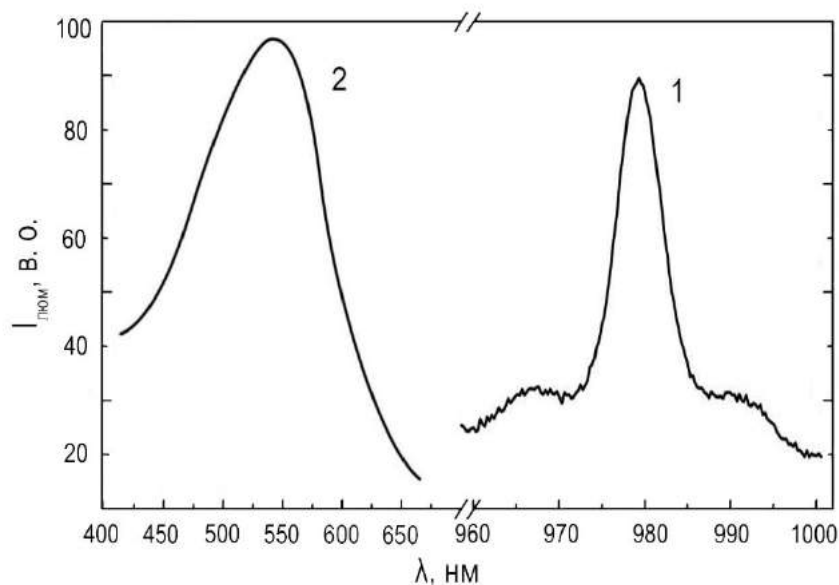


Рис. 4.15. Спектр люмінесценції люмінофору
«клиноптилоліт- $\text{Yb}(\text{III})$ -ПАН» (1) та спектр збудження (2)

Вивчення впливу концентрації розчину ПАНу, який використовується для приготування люмінофору, на інтенсивність ЛМ показало, що оптимальна концентрація реагенту становить $1,20 \cdot 10^{-3}$ М (табл. 4.17).

Таблиця 4.17

Залежність інтенсивності люмінесценції люмінофору
«клиноптилоліт- $\text{Yb}(\text{III})$ -ПАН» від концентрації розчину ПАНу

Концентрація розчину ПАН, моль/л	Інтенсивність люмінесценції, (в.о.)
$1,28 \cdot 10^{-4}$	3,2
$2,56 \cdot 10^{-4}$	10,5
$6,40 \cdot 10^{-4}$	63,1
$1,20 \cdot 10^{-3}$	118,5
$1,60 \cdot 10^{-3}$	118,1

Встановлено, що інтенсивність ЛМ люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН» значно зростає в присутності етонію (катіонної поверхнево-активної речовини). Іони Yb(III) характеризуються великими координаційними числами (9-10) і можуть утворювати різнолігандні комплекси, зокрема, приєднуючи молекули води. Молекули H_2O , які входять у внутрішню координаційну сферу комплексу, сильно гасять люмінесценцію іонів Yb(III) внаслідок високочастотних коливань ОН-груп [238]. Введення ПАР (етонію) витісняє молекули води з внутрішньої сфери комплексу Yb(III) з ПАНом. Очевидно, що в присутності ПАР межа виявлення Yb(III) знизиться.

Ефективність люмінофорів залежить від умов їхнього приготування. Наші дослідження показали, що оптимальні умови для отримання люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН» відрізняються від оптимальних умов сорбції Yb(III) на клиноптилоліті.

Вивчено залежність інтенсивності ЛМ від рН розчину Yb(III) (рис. 4.16). Максимальне свічення спостерігається при рН 9,0.

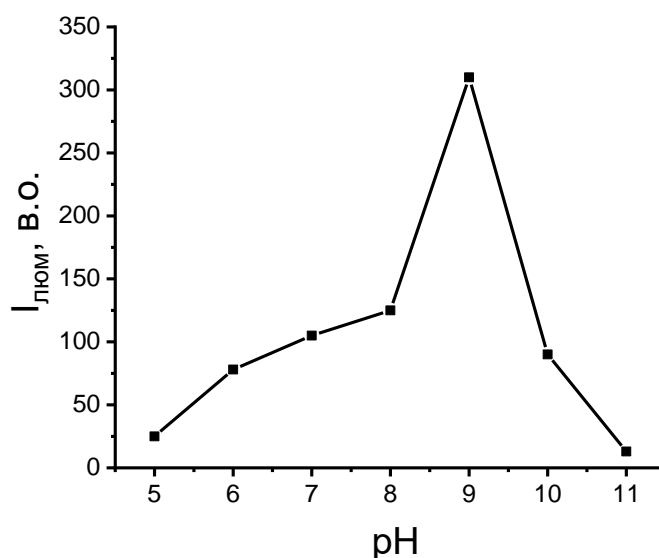


Рис. 4.16. Залежність інтенсивності люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» від рН розчину Yb(III)

При зниженні рН розчину солі Yb(III) знижується ефективність люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній». Ймовірно, це пов'язано з

тим, що катіонні ПАР (зокрема, етоній) проявляють більшу спорідненість з поверхнею клиноптилоліту в лужному середовищі, оскільки відбувається дисоціація поверхневих ОН-груп з утворенням H^+ (рис. 4.17), а це призводить до зниження негативного значення дзета-потенціалу [245]. У кислому та нейтральному середовищах катіонні ПАР мають меншу спорідненість з поверхнею цеоліту, тому, ймовірно, роль ПАР в ефективності люмінофору в таких умовах є мінімальною.



Рис. 4.17. Рівноважні процеси на поверхні клиноптилоліту
залежно від кислотності середовища

При підвищенні рН розчину Yb(III) від 9 до 11 збільшується частка розчинної негідролізованої форми Yb(OH)_3 . У таких умовах утворення комплексу Yb(III) з ПАНом буде незначне і, тому, низька інтенсивність ЛМ люмінофору.

Всі подальші дослідження проводились з використанням розчинів Yb(III) з рН 9,0, яке створювали за допомогою боратного буферного розчину.

Слідові кількості Yb(III) найефективніше сорбуються непрожареними зразками закарпатського клиноптилоліту (рис. 4.12). Досліджено інтенсивність ЛМ зразків «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» від температури попереднього прожарювання клиноптилоліту. На кривій залежності інтенсивності ЛМ люмінофору від температури попереднього прожарювання клиноптилоліту спостерігається максимум при 300°C (рис. 4.18).

За прожарювання клиноптилоліту до температури 300°C відбувається видалення цеолітної води, а це позитивно впливає на люмінесценцію. При цьому видаляються різні види води: ізольовані молекули H_2O з поверхні цеоліту, капілярно зв'язана вода, лігандна вода та ін. [139]. Зниження ефективності

люмінофорів, отриманих із зразків клиноптилоліту попередньо прожарених за температур $> 300^{\circ}\text{C}$, може бути пов'язано з частковою аморфізацією цеоліту [144].

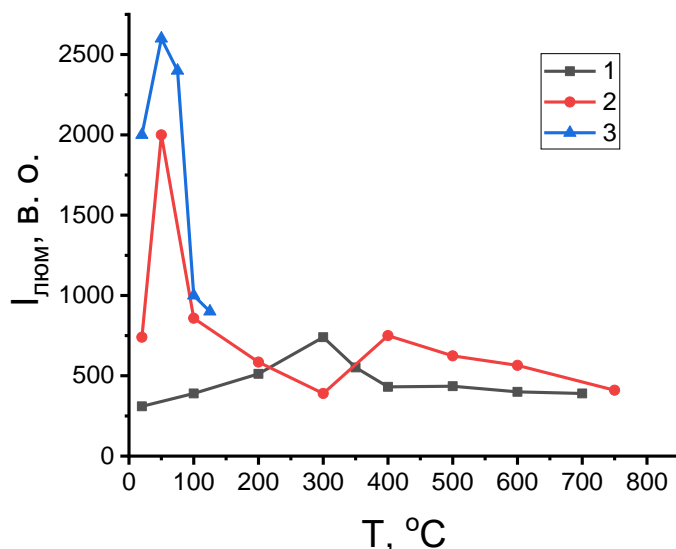


Рис. 4.18. Залежність інтенсивності люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» від температури прожарювання клиноптилоліту (1); зразка «клиноптилоліт- Yb(III) » (2); зразка «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» (3) ($w(\text{Yb})$ в люмінофорі – 0,15%).

Як бачимо з рис. 4.18, максимальна інтенсивність ЛМ реєструвалася для люмінофору, який отриманий зі зразка «клиноптилоліт- Yb(III) », попередньо прогрітого при 50°C . При такій температурі відбувається випаровування поверхневого шару рідкої води. Подальше підвищення температури прожарювання призводить до зниження ефективності люмінофору, оскільки посилюється гідроліз катіонів Yb(III) . У цих умовах зразки «клиноптилоліт- Yb(III) » можуть містити Yb(OH)_3 , який не утворює комплекс з ПАНом.

Вивчено залежність інтенсивності ЛМ від температури прожарювання люмінофору. Оскільки температура плавлення ПАН і етонію відповідно становлять 137°C та 230°C , то така залежність вивчалася лише до температури 125°C . Встановлено, що інтенсивність ЛМ збільшується з підвищенням температури попереднього нагрівання люмінофору до 50°C . Це, ймовірно,

пов'язано з видаленням молекул води з поверхні люмінофору. При подальшому підвищенні температури нагрівання люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» до 125°C спостерігається зменшення інтенсивності ЛМ (рис. 4.18). Ймовірно, в діапазоні таких температур відбувається часткове розкладання комплексу Yb(III) з ПАНом і, як наслідок, зменшення ефективності люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній».

Отже, для приготування ефективного люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній» необхідно використовувати попередньо прожарені при 300°C зразки клиноптилоліту, прогріті при 50°C зразки «клиноптилоліт- Yb(III) », а кінцевий люмінофор необхідно також прогріти при 50°C .

Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт- Yb(III) -ПАН-етоній».

Методика визначення. Як сорбент використовують зразки клиноптилоліту, які були попередньо прожарені при температурі 300°C в муфельній печі впродовж 2,5 год та охолоджені в ексикаторі за кімнатної температури. До 0,2-2,0 л аналізованого розчину додають розчини HNO_3 до $\text{pH} \sim 1$. Отриманий розчин нагрівають на піщаній бані протягом 1 години, після чого фільтрують через щільний паперовий фільтр «синя стрічка». До фільтрату додають розчин NaOH до $\text{pH} 7$, а потім – боратний буферний розчин з $\text{pH} 9,0$. Концентрація боратного буфера в кінцевому розчині становить $2,1 \cdot 10^{-4}$ М. Отриманий розчин пропускають через сорбційний патрон, наповнений 0,60 г сорбенту, використовуючи перистальтичний насос зі швидкістю 5,0 мл/хв. Після цього 50 мл дистильованої води пропускають через картридж з тією ж швидкістю. Висушені при кімнатній температурі зразки «клиноптилоліт- Yb(III) » нагрівають у сушильній шафі при температурі 50°C впродовж 2,5 год, а потім охолоджують в ексикаторі при кімнатній температурі. Зразок «клиноптилоліт- Yb(III) » переносять в конічну колбу об'ємом 100 мл. У колбу вливають 25,0 мл розчину, який готують так: у колбу місткістю 25,0 мл вносять 1,6 мл $4 \cdot 10^{-3}$ М розчину ПАНу, 10 мл 10^{-2} М розчину етонію, встановлюють $\text{pH} 8,5$, об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою. Суміш у конічній колбі струшують 0,5

год за допомогою електрострушувача. Після цього розчин зливають і висушують люмінофор при кімнатній температурі. Інтенсивність ЛМ отриманого люмінофору вимірюють при $\lambda = 978$ нм.

Градуирований графік отримують шляхом пропускання 2000 мл стандартних розчинів Yb(III) через патрон. Лінійна залежність інтенсивності ЛМ від вмісту ітербію в люмінофорах спостерігається в межах $4,15 \cdot 10^{-3}$ -0,33 мас.%, що відповідає концентрації Yb(III) в аналізованих розчинах в межах 12,5-1000 нг/мл. Межа виявлення становить 5,0 нг/мл. Відповідний градуирований графік представлений на рис. 4.19.

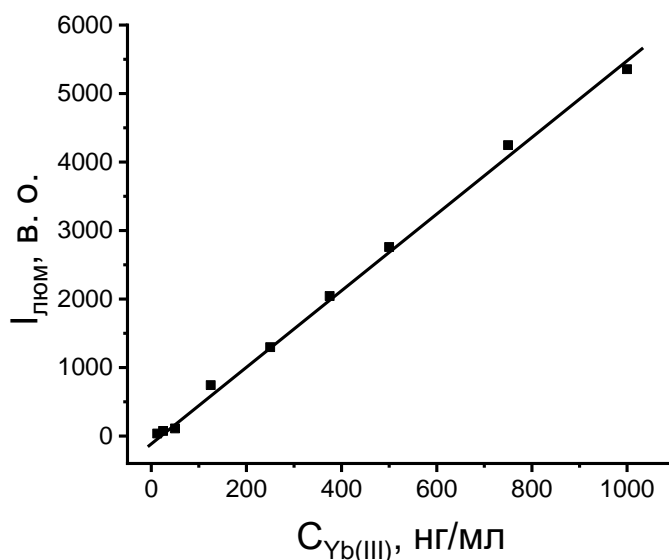


Рис. 4.19. Градуирований графік для сорбційно-люмінесцентного визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній»

$$\text{Рівняння прямої: } I_{\text{люм}} = -45,685 + 5,53C_{Yb(III)}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9989$$

Розроблений сорбційно-люмінесцентний метод дає можливість визначати Yb(III) в присутності інших РЗЕ. Допустимі кратні вмісти цих металів, що не заважають визначенню ітербію подані в табл. 4.18.

За допустимі кратні вмісти РЗЕ приймалися значення, при яких зниження інтенсивності люмінесценції було менше, ніж 10%.

Таблиця 4.18

Допустимі вмісти РЗЕ, що не впливають на інтенсивність ЛМ зразків

«клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній» ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення ($C_{\text{іон}}/C_{Yb(III)}$) *
Ce^{3+} , Y^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Sc^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}	1
Nd^{3+}	3
Lu^{3+} , Tm^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+}	5
La^{3+} , Eu^{3+}	10

Розроблена методика є в 10 разів чутливіша та значно селективніша, ніж методика люмінесцентного визначення Yb(III) в розчині, запропонована у [44]. У цій методиці визначенню не заважали тільки іони Y(III), La(III), Gd(III) і Lu(III), іони інших рідкісноземельних елементів значно знижували інтенсивність люмінесценції.

4.4.2. Методика з використанням композиції

«клиноптилоліт-Yb(III)-морин»

Морин (3,5,7,2',4'-пентагідроксифлавоон) – світло-жовтий кристалічний порошок, практично нерозчинний у воді, добре розчиняється в етанолі, ацетоні, а також у водних розчинах лугів (рис.4.20). Морин утворює хелатні комплекси з іонами багатьох p-, d- та f-елементів. Комплекси металів з морином флуоресціюють.

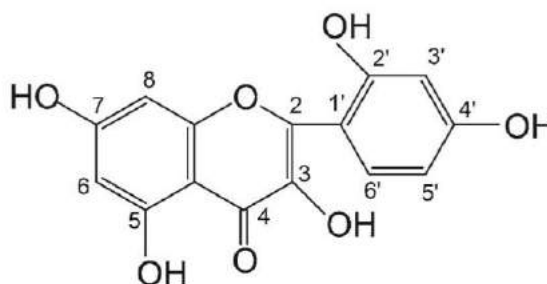


Рис. 4.20. Структурна формула морину

Спектри збудження та люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -морин» показані на рис. 4.21. Максимум поглинання комплексу Yb(III) з морином є в області 345-370 нм, тому люмінесценцію збуджували випромінюванням світлодіода $\lambda=365$ нм. Найбільша інтенсивність люмінесценції при $\lambda=978$ нм була обрана як аналітичний параметр для кількісного визначення Yb(III) [246].

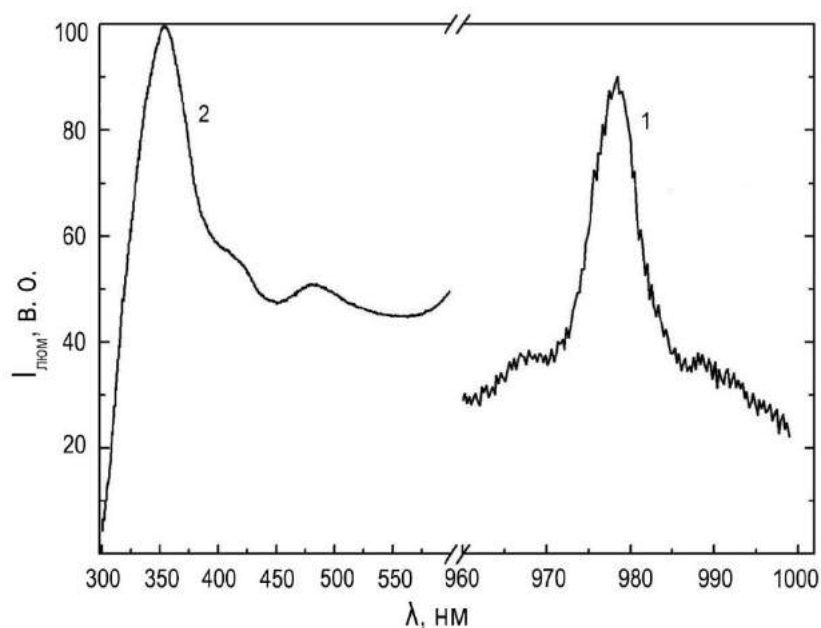


Рис. 4.21. Спектр люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -морин» (1) та спектр збудження (2)

Yb(III) найефективніше сорбується на закарпатському клиноптилоліті зі слабколужних розчинів при рН 10,0 (рис. 4.11). Проте, нами встановлено, що ефективність люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -морин» зростає зі зменшенням рН розчину від 11 до 8, з якого здійснюється сорбція Yb(III) на клиноптилоліті на початковій стадії підготовки люмінофору (рис. 4.22).

Автори [243] встановили, що комплекс Yb(III) з морином у водно-метанольних розчинах утворюється у співвідношенні Yb(III) і мориноу, як 1:3. Для утворення комплексу необхідно, щоб Yb(III) перебував у катіонній і, краще, негідролізованій формі. У розчинах слідових кількостей Yb(III) при рН > 8 утворюється нейтральна гідролізована форма Yb(OH)_3 і різко зменшується

частка катіонних форм Yb(III) (рис. 3.8), які необхідні для утворення комплексу з морином. В оптимальних умовах сорбції ($\text{pH } 10,0$) Yb(III) перебуває переважно у формі Yb(OH)_3 , тому в таких умовах утворення комплексу із морином буде незначне і, відповідно, низька ефективність люмінофору. Здійснювати сорбцію Yb(III) з розчинів при $\text{pH} < 8$ під час приготування люмінофору є недоцільно, оскільки сорбційна ємність клиноптилоліту в нейтральних та слабкокислотних розчинах є невеликою (рис. 4.11)

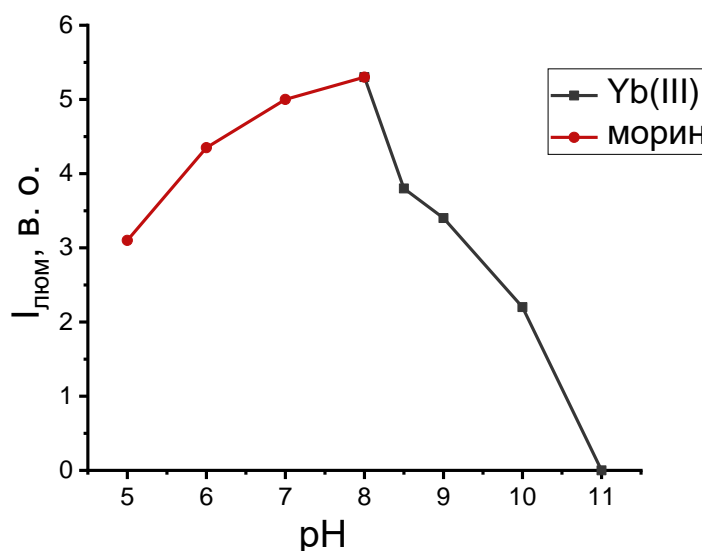


Рис. 4.22. Залежність інтенсивності люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт- Yb(III) -морин» від pH розчинів Yb(III) та морину

$$(C_{\text{Yb(III)}} = 1,0 \text{ мкг/мл; } C_{\text{морин}} = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л})$$

У подальшому на початковому етапі приготування люмінофору сорбцію Yb(III) проводили із розчинів при $\text{pH } 8,0$, яке створювали з допомогою боратного буферного розчину [246].

На другій стадії приготування люмінофору зразок «клиноптилоліт- Yb(III) » контактує з розчином морину. У процесі цього на поверхні цеоліту утворюється комплекс Yb(III) з морином. Згідно [243], в такому комплексі морин виступає як бідентатний ліганд, а одна з груп $-\text{OH}$, яка знаходиться в 3-му положенні, бере участь в утворенні хелату з Yb(III) . За низьких значень pH дисоціація $3\text{C}-\text{OH}$ груп морину майже повністю пригнічена, що визначає низьку ймовірність утворення

комплексу. Одержані нами результати з дослідження ефективності люмінофора залежно від рН розчину морину, яким обробляли зразок «клиноптилоліт-Yb(III)», підтвердили це теоретичне припущення. Зокрема, з рис. 4.22 видно, що при підвищенні рН розчину морину від 5,0 до 8,0 інтенсивність ЛМ зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» зростає майже вдвічі.

Розчин морину готували шляхом розчинення його в етанолі. Тому під час приготування люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» необхідно враховувати вплив C_2H_5OH на ефективність люмінофору (табл.4.19).

Таблиця 4.19

Залежність інтенсивності люмінесценції зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» від концентрації етанолу в розчині морину, який використовували під час приготування люмінофору

Концентрація етанолу, (%)	Інтенсивність люмінесценції, (в.о.)
6	5,3
8	4,4
20	2,2
40	0,5
96	0

Дані табл. 4.19 свідчать про те, що збільшення частки етанолу в розчині морину під час обробки зразків «клиноптилоліт-Yb(III)» призводить до суттєвого зниження ефективності люмінофору. А у випадку використання розчину морину в 96% етанолі люмінофор взагалі не утворюється.

Відомо [228], що у водно-етанольних розчинах значно посилюється гідроліз катіонів лантаноїдів. Залежно від умов катіони важких металів можуть гідролізувати і у цеолітній матриці під впливом цеолітної води. Ми вважаємо, що під час обробки зразків клиноптилоліт-Yb(III), у яких Yb(III) знаходиться у катіонних формах, водно-етанольним розчином морину, частина катіонів Yb(III) гідролізує з утворенням нейтральної форми $Yb(OH)_3$, а це призводить до

зменшення виходу реакції утворення люмінесціюючої комплексної сполуки Yb(III) з морином. Тому в подальшому під час приготування люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» використовували розчини з мінімальним вмістом етанолу, який лімітували розчинністю морину.

Встановлено, що оптимальний час контакту зразків «клиноптилоліт-Yb(III)» із водно-етанольним розчином морину під час приготування люмінофору становить 1 год (табл. 4.20).

Таблиця 4.20

Залежність інтенсивності люмінесценції зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» від часу контакту зразків «клиноптилоліт-Yb(III)» з водно-етанольним розчином морину під час приготування люмінофору

Час контакту, (хв)	Інтенсивність люмінесценції, (в. о.)
30	2,8
45	4,8
60	5,3
75	5,1
90	3,9

Доцільно було дослідити вплив температури прожарювання цеоліту на інтенсивність ЛМ зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».

На кривій залежності інтенсивності люмінесценції люмінофору від температури попереднього прожарювання клиноптилоліту спостерігається максимум при 50°C (рис. 4.23). При температурах $\leq 100^\circ\text{C}$ з поверхні закарпатського клиноптилоліту видаляється поверхнева плівка рідкої води [139]. Ефективність люмінофору суттєво знижується у випадках, коли для його приготування використовують зразки клиноптилоліту, які попередньо прожарені при температурах $\geq 300^\circ\text{C}$. За таких температур відбувається часткова аморфізація закарпатського клиноптилоліту [144], що, ймовірно, є причиною зниження ефективності люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».

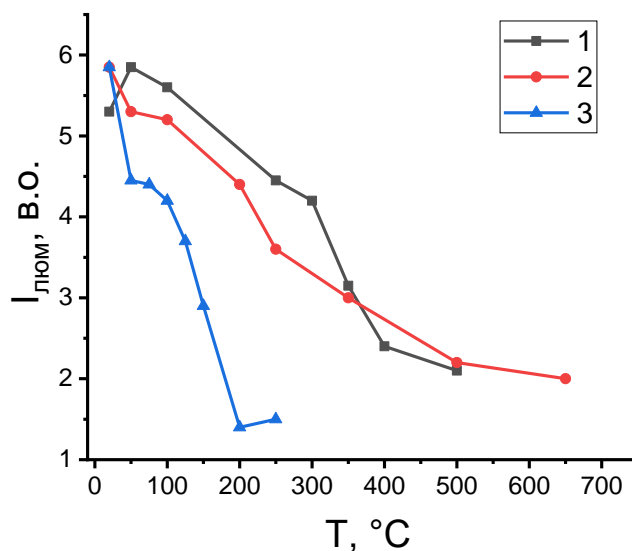


Рис. 4.23. Залежність інтенсивності люмінесценції люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» від температури прожарювання клиноптилоліту (1); зразка «клиноптилоліт-Yb(III)» (2); зразка «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» (3). ($w(\text{Yb})$ в люмінофорі – 0,25%).

Прожарювання зразків «клиноптилоліт-Yb(III)» при температурах до 650°C призводить лише до зменшення інтенсивності ЛМ люмінофору (рис. 4.23). Катіони лантанодів, які знаходяться в оточенні цеолітної води, за певних умов можуть гідролізувати. Відомо, що підвищення температури посилює гідроліз катіонів металів. Тому, ймовірно, що зразки клиноптилоліт-Yb(III), прожарені в низькотемпературному інтервалі, окрім катіонних форм Yb(III) містять також Yb(OH)₃, який не утворює комплекс з морином. Це є однією з причин зменшення ефективності люмінофору, приготовленого з попередньо прожарених зразків «клиноптилоліт-Yb(III)».

Ефективність люмінофорів на основі клиноптилоліту суттєво залежить від температури попереднього прожарювання самого люмінофору [209-212]. Як видно з рис. 4.23, підвищення температури попереднього прожарювання зразків люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» призводить до зменшення інтенсивності ЛМ, особливо при температурах $\geq 200^\circ\text{C}$. За таких температур

очевидно відбувається руйнування комплексу Yb(III) з морином. Температура плавлення індивідуального морину знаходиться в температурному інтервалі 280-290°C. Проте, «вигоряння» ліганду в комплексній сполуці Yb(III) з морином відбувається вже при температурах $\geq 170^\circ\text{C}$ [243].

Таким чином, для приготування ефективного люмінофору «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» необхідно використовувати попередньо прожарені при 50°C зразки клиноптилоліту та непрожарені зразки «клиноптилоліт-Yb(III)».

Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».

Методика визначення. Клиноптилоліт використовували як сорбент. Зразки клиноптилоліту попередньо нагрівали при 50°C в сушильній шафі протягом 2,5 год і охолоджували в ексікаторі при кімнатній температурі. До 0,2-2,0 л аналізованого розчину додають розчини HNO₃ або NaOH до pH ~ 1. Отриманий розчин нагрівають на піщаній бані протягом 1 години, після чого фільтрують через щільний паперовий фільтр «синя стрічка». До фільтрату додають розчин NaOH до pH 6, а потім – боратний буферний розчин з pH 8,0. Концентрація боратного буфера в кінцевому розчині становить $1,4 \cdot 10^{-4}$ М. Отриманий розчин пропускають через сорбційний патрон, наповнений 0,60 г сорбенту, використовуючи перистальтичну помпу зі швидкістю 5,0 мл/хв. Після цього 50 мл дистильованої води пропускають через картридж з тією ж швидкістю. Висушений при кімнатній температурі зразок «клиноптилоліт-Yb(III)» переносять в конічну колбу об'ємом 100 мл. У колбу вливають 25,0 мл водно-етанольного $2,6 \cdot 10^{-4}$ М розчину морину з pH 8,0. Вміст етанолу в цьому розчині становить 6% (об.). Суміш у конічній колбі струшують протягом 1 год за допомогою електрострушувача. Після цього розчин зливають і люмінофор висушують при кімнатній температурі. Інтенсивність ЛМ отриманого люмінофору вимірюють при $\lambda = 978$ нм.

Градуирований графік отримують шляхом пропускання 2000 мл стандартних розчинів Yb(III) через патрон. У цьому випадку лінійна залежність

інтенсивності ЛМ від вмісту ітербію в люмінофорах спостерігається в межах 0,083-0,33 мас.%, що відповідає концентрації Yb(III) в аналізованих розчинах в межах 0,25-1,0 мкг/мл, а межа виявлення становить 0,10 мкг/мл. Відповідний градуїований графік представлений на рис. 4.24.

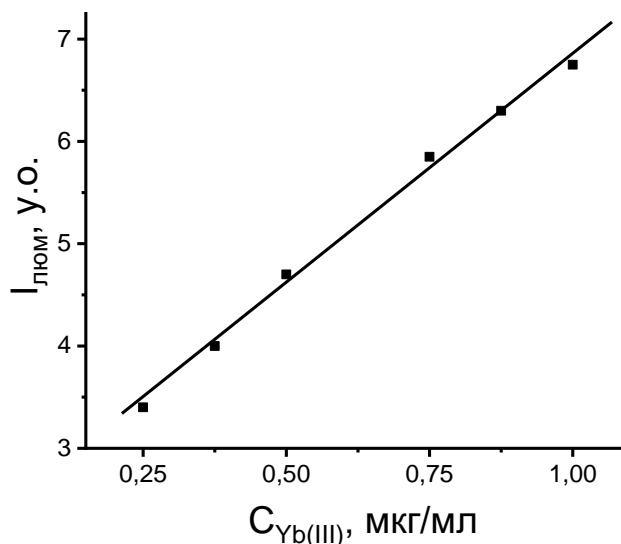


Рис. 4.24. Градуїований графік для сорбційно-люмінесцентного визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин»

$$\text{Рівняння прямої: } I_{\text{люм}} = 2,345 + 4,51C_{Yb(III)}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9976$$

Встановлено, що запропонований метод дозволяє визначити ітербій у присутності багатьох РЗЕ. Допустимі кратні вмісти РЗЕ ($C_{РЗЕ}/C_{Yb(III)}$) при сорбційно-люмінесцентному визначенні ітербію наведено в табл. 4.21.

Таблиця 4.21

Допустимі вмісти РЗЕ, що не впливають на інтенсивність ЛМ зразків «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» ($C_{Yb(III)} = 1,0$ мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення ($C_{\text{іон}}/C_{Yb(III)}$)
Tb ³⁺ , Lu ³⁺ , Eu ³⁺	5
Y ³⁺ , Ce ³⁺ , Tm ³⁺ , Er ³⁺ , Nd ³⁺ , Dy ³⁺ , Gd ³⁺	1
Ho ³⁺ , Sc ³⁺ , Sm ³⁺ , Pr ³⁺ , La ³⁺	0,5

За допустимі кратні вмісти РЗЕ приймалися значення, при яких зниження інтенсивності люмінесценції було менше, ніж 10%.

4.5. Сорбційно-люмінесцентне визначення морину

Морин є одним з найпоширеніших природних антиоксидантів ряду флавоноїдів, він міститься в багатьох лікарських рослинах. Як і більшість флавоноїдів, морин проявляє протимікробну, спазмолітичну, протизапальну, антивірусну, репаративну, гепатопротекторну, гіпоглікемічну, протисклеротичну та антибактеріальну дії, тому широко застосовується в медицині. Цей антиоксидант входить до складу біологічно активних добавок та інших фармацевтичних препаратів. Оскільки останнім часом зростає інтерес до флавоноїдів, які мають біологічну активність, то розробка простих експресних методик їхнього визначення є актуальною.

Розроблено методику сорбційно-люмінесцентного визначення морину на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». На початковій стадії підготовки люмінофору під час сорбційно-люмінесцентного визначення морину, як і випадку визначення ітербію, одержують зразки клиноптилоліт-Yb(III) в динамічних умовах в режимі твердофазової екстракції. Проте, під час визначення морину одержують зразки клиноптилоліт-Yb(III) із сталим вмістом лантанноїдо. Зокрема, вміст ітербію в таких зразках повинен становити 0,33%.

Методика визначення. 2000 мл розчину Yb(III) з концентрацією 1,0 мкг/мл при рН 8,0 в середовищі боратного буферу (концентрація буферу в розчині становила $1,4 \cdot 10^{-4}$ М) пропускають через концентрувальний патрон в такому ж режимі, як і у випадку процедури під час визначення ітербію (розділ 4.4.2). Висушений при кімнатній температурі зразок «клиноптилоліт-Yb(III)» переносять в конічну колбу об'ємом 100 мл. Після цього, в конічну колбу вливають 25,0 мл водно-етанольного розчину морину. Цей розчин готують наступним чином: до 4 мл досліджуваного на вміст морину 50% етанольного розчину доливають 20 мл дистильованої води, з допомогою кількох крапель розчину NaOH створюють слабколужне середовище з рН 8,0 і дистильованою

водою доводять об'єм розчину до 25,0 мл. Одержану суміш струшують протягом 1 год за допомогою електростушувача. Потім розчин зливають, а люмінофор висушують при кімнатній температурі. Інтенсивність ЛМ отриманого люмінофору вимірюють при $\lambda = 978$ нм.

Концентрацію морину в аналізованому розчині визначають за градуйованим графіком. Дані для побудови градуйованого графіка одержують з допомогою стандартних розчинів морину, виготовлених на 50% етанолі. Для цього відбирають по 4 мл стандартних розчинів відповідної концентрації. Градуйований графік для визначення морину представлений на рис. 4.25.

Встановлено, що лінійна залежність інтенсивності ЛМ від вмісту морину в люмінофорах спостерігається в межах 0,06-0,8 мас.%. Це відповідає концентрації морину в аналізованих розчинах в межах $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Розрахована межа виявлення морину становить $- 1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

На сьогоднішній день відомо багато методів визначення флавоноїдів, однак більшість з цих методів є складними. Переважно, вони дають інформацію про загальний вміст флавоноїдів у зразках.

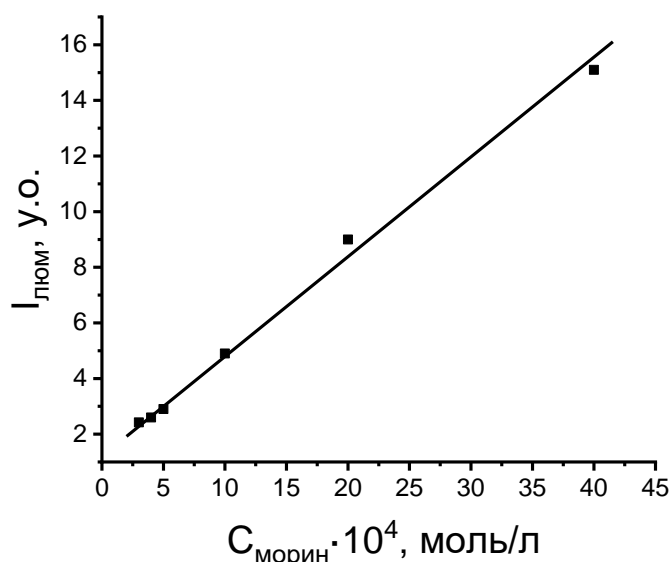


Рис. 4.25. Градуйований графік для визначення морину

$$\text{Рівняння прямої: } I_{\text{люм}} = 1,36 + 0,35C_{\text{морин}}$$

$$\text{Коефіцієнт кореляції } R = 0,9978$$

Встановлено, що запропонований сорбційно-люмінесцентний метод дозволяє визначити морин у присутності багатьох інших антиоксидантів (АО) (табл. 4.22).

Таблиця 4.22

Допустимі вмісти антиоксидантів, що не впливають на інтенсивність ЛМ зразків «клиноптилоліт-Ув(III)-морин» ($C_{\text{морину}} = 2,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

Антиоксидант	Допустиме співвідношення ($C_{\text{АО}}/C_{\text{морин}}$)
розмаринова кислота	5
гіперозид, ферулова кислота, апігенін, кемпферол	3
лютеолін	2
галова кислота, кавова кислота, апігенін-7-глікозид	1
рутин, хлорогенова кислота	0,5
кверцетин	0,2

За допустимі кратні вмісти АО приймалися значення, при яких зниження інтенсивності люмінесценції було менше, ніж 10%.

4.6. Концентрування та визначення Pr, Gd, Yb, морину під час аналізу вод, інтерметалідів, модельних сумішей

Розроблені спектрофотометричні методики визначення празеодиму, гадолінію, ітербію та сорбційно-люмінесцентні методики визначення ітербію та морину перевіряли на модельних розчинах методом «введено-знайдено».

Методики концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) в режимі ТФЕ з подальшим їх визначенням спектрофотометричним методом апробовано під час аналізу водопровідної води (вул. Кирила і Мефодія, 6, м. Львів) з додатковим введенням іонів цих лантаноїдів. Результати визначень наведені в табл. 4.23-4.26.

Таблиця 4.23

Результати визначення гадолінію у водопровідній воді та у воді з додатковим введенням Gd(III) після концентрування на природному клиноптилоліті ($n = 3$, $P = 0,95$)

Об'єм зразка води, мл	Фактор збагачення	Концентрація Gd(III), мкг/мл		Ступінь вилучення, %	S _r , %
		Уведено	Знайдено		
600	40	1,00	0,99 ± 0,05	99	2,22
750	50	0,50	0,48 ± 0,02	96	2,08
1500	100	0,10	0,098 ± 0,011	98	4,59
2250	150	0,05	0,051 ± 0,008	102	5,88
2250	-	0	0	-	-

Таблиця 4.24

Результати визначення гадолінію у водопровідній воді та у воді з додатковим введенням Gd(III) після концентрування на кислотномодифікованому клиноптилоліті ($n = 3$, $P = 0,95$)

Об'єм зразка води, мл	Фактор збагачення	Концентрація Gd(III), мкг/мл		Ступінь вилучення, %	S _r , %
		Уведено	Знайдено		
600	40	1,00	0,98 ± 0,04	98	1,63
1050	50	0,50	0,49 ± 0,04	98	3,26
1500	100	0,10	0,101 ± 0,010	101	3,96
1500	150	0,05	0,047 ± 0,006	94	5,62
1950	-	0	0	-	-

Таблиця 4.25

Результати визначення празеодиму у водопровідній воді та у воді з додатковим введенням Pr(III) після концентрування на природному клиноптилоліті ($n = 3$, $P = 0,95$)

Об'єм зразка води, мл	Фактор збагачення	Концентрація Pr(III), мкг/мл		Ступінь вилучення, %	S _r , %
		Уведено	Знайдено		
600	40	1,00	0,99 ± 0,05	99	2,02
600	40	0,50	0,50 ± 0,05	100	4,01
1500	100	0,10	0,098 ± 0,012	98	5,11
1500	100	0,05	0,051 ± 0,010	102	7,84
1950	130	0,02	0,019 ± 0,005	95	9,12
1500	-	0	0	-	-

Таблиця 4.26

Результати визначення ітербію у водопровідній воді та у воді з додатковим введенням Yb(III) після концентрування на природному клиноптилоліті ($n = 3$, $P = 0,95$)

Об'єм зразка води, мл	Фактор збагачення	Концентрація Yb(III), мкг/мл		Ступінь вилучення, %	S _r , %
		Уведено	Знайдено		
600	40	1,00	0,98 ± 0,02	98	0,82
600	40	0,50	0,49 ± 0,07	98	5,74
1500	100	0,10	0,098 ± 0,07	98	2,87
1950	130	0,05	0,055 ± 0,005	110	3,66
1500	-	0	0	-	-

Результати аналізів свідчать про ефективність запропонованих методик концентрування Pr(III), Gd(III) та Yb(III) на стадії пробопідготовки під час аналізу води.

Розроблені сорбційно-люмінесцентні методи визначення ітербію на основі композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-морин» та «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній» перевіряли на модельних розчинах, що містили рідкісноземельні елементи, які належать до підгрупи ітрію, за допомогою методу «введено-знайдено». Результати визначення Yb(III) в модельних розчинах представлені в таблицях 4.27- 4.28.

Таблиця 4.27

Визначення Yb(III) в модельних розчинах (на основі композиції
«клиноптилоліт-Yb(III)-морин»
($n = 5$; $P = 0,95$)

Склад модельного розчину	Знайдено Yb(III), мкг/мл	Ступінь вилучення, %	S _r , %
1,0 мкг/мл Yb(III) + 1,0 мкг/мл Y(III)	0,95 ± 0,03	95	2,78
0,85 мкг/мл Yb(III) + 0,85 мкг/мл Gd(III)	0,83 ± 0,05	97,6	4,82
0,75 мкг/мл Yb(III) + 0,75 мкг/мл Dy(III)	0,72 ± 0,05	96,0	5,07
0,60 мкг/мл Yb(III) + 0,60 мкг/мл Er(III)	0,57 ± 0,04	95,0	5,94
0,50 мкг/мл Yb(III) + 1,25 мкг/мл Tb(III)+ + 1,25 мкг/мл Lu(III)	0,48 ± 0,04	96,0	6,22

Таблиця 4.28

Визначення Yb(III) в модельних розчинах (на основі композиції

«клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній»

(n = 5; P = 0,95)

Склад модельного розчину	Знайдено Yb(III), нг/мл	Ступінь вилучення, %	S _r , %
500 нг/мл Yb(III) + 5,0 мкг/мл La(III)	485 ± 18	97	3,10
300 нг/мл Yb(III) + 300 нг/мл Ho(III)	296 ± 12	98,7	3,28
150 нг/мл Yb(III) + 750 нг/мл Tb(III)	144 ± 7	96	3,94
100 нг/мл Yb(III) + 500 нг/мл Er(III)	102 ± 6	102	4,75
50 нг/мл Yb(III) + 250 нг/мл Gd(III) + + 50 нг/мл Dy(III)	49 ± 4	98	5,84

Розроблений метод сорбційно-люмінесцентного визначення ітербію на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН-етоній» апробований при аналізі інтерметалічних сполук. Для визначення вмісту Yb в інтерметалідах використовували метод стандартних добавок. Згідно даного методу, зразок інтерметаліду розчиняли у HNO₃ (1:1), об'єм розчину доводили до 1000 мл дистильованою водою. У три склянки вносили три рівні аліквоти отриманого розчину. До двох з цих склянок додавали різні кількості Yb(III). До кожної склянки додавали розчин NaOH до рН 7. Розчин з кожної склянки переміщували у мірну колбу об'ємом 500 мл, додавали боратний буферний розчин з рН 9,0 і доводили дистильованою водою до мітки. Концентрація боратного буфера в кінцевому розчині становить $2,1 \cdot 10^{-4}$ М. Одержані розчини використовували для приготування люмінофорів згідно методики, описаної у розділі 2.5.4.

Концентрацію Yb(III) обчислювали за формулою:

$$C_x = \frac{C_d \cdot I_x}{I_{x+d} - I_x},$$

де C_x – концентрація Yb(III) в аналізованому розчині, нг/мл; C_d – концентрація добавки Yb(III), нг/мл; I_x – інтенсивність ЛМ аналізованого зразка; I_{x+d} – інтенсивність ЛМ зразка з добавкою.

Відсоток вмісту Yb(III) у зразках інтерметалідів визначали за рівнянням:

$$\omega(\text{Yb}) = \frac{k \cdot C_x}{m \cdot V_{\text{алікв.}}}$$

де $\omega(\text{Yb})$ – процентний вміст Yb в інтерметаліді; $k = 50$ – коефіцієнт пропорційності; C_x – концентрація Yb(III) в аналізованому розчині, нг/мл; m – маса зразка інтерметаліду, мг; $V_{\text{алікв.}}$ – об'єм аліквоти, відібраної для аналізу, мл.

Результати визначення ітербію у чотирьох інтерметалідах подані у таблиці 4.29.

Таблиця 4.29

Визначення ітербію в інтерметалічних сполуках ($n = 3$; $P = 0,95$)

Інтерметалід	Приблизний вміст Yb, %	Знайдено Yb, %	Ступінь вилучення, %	S_r , %
$\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{45}\text{Al}_{35}$	47,1	45 ± 4	95,5	3,56
$\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{35}\text{Al}_{45}$	49,7	46 ± 5	92,5	4,36
$\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{30}\text{Al}_{50}$	51,1	49 ± 5	95,8	4,10
$\text{Yb}_{50}\text{Zn}_{20}\text{Al}_{30}$	80,3	83 ± 8	103,3	3,87

Дані, представлені таблицях 4.27-4.29, підтверджують задовільні аналітичні характеристики розроблених сорбційно-люмінесцентних методів, які можна успішно використовувати для визначення ітербію в різних розчинах, зокрема тих, що містять елементи ітрієвої групи. Вміст ітербію також можна визначати на фоні співмірних кількостей Zn та Al.

Сорбційно-люмінесцентний метод визначення морину апробовано на модельних розчинах методом «введено-знайдено», використовуючи градуйований графік (рис. 4.25). Модельні розчини морину були приготовлені на

водно-етанольній (1:1) суміші, оскільки, зазвичай, флавоноїди екстрагують із рослинної сировини з допомогою 50% етанолу. Результати визначення подані в табл. 4.30.

Таблиця 4.30

Визначення морину в модельних водно-етанольних розчинах (1:1)

($n = 5$; $P = 0,95$)

Введено морину, моль/л	Знайдено морину, моль/л	Ступінь вилучення, %	S _r , %
$3,0 \cdot 10^{-4}$	$(2,85 \pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	95,0	5,37
$6,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,1 \pm 0,31) \cdot 10^{-4}$	101,7	4,10
$3,0 \cdot 10^{-3}$	$(3,1 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	103,3	3,64

Як видно з табл. 4.30, запропонований метод сорбційно-люмінесцентного визначення морину має задовільні аналітичні характеристики. Вміст флавоноїдів у сухій рослинній сировині становить $\sim 2\%$, а в окремих рослинах вміст цього флавоноїду може бути від 0,1 до 7%. У певних рослинах домінуючим флавоноїдом є морин, а в плодах шовковиці (*Morus nigro* L.) із флавоноїдів є лише морин. Чутливість визначення та діапазон визначуваних концентрацій морину свідчать про можливість використання запропонованого сорбційно-люмінесцентного методу під час аналізу водно-етанольних рослинних екстрактів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі експериментально доведено можливість застосування закарпатського клиноптилоліту як ефективного сорбенту рідкісноземельних елементів в методі твердофазової екстракції.

1. Розраховано розподіл різних форм Ln(III) у водних розчинах в широкому діапазоні рН за різної загальної концентрації металу. Встановлено, що залежно від концентрації та рН розчину Pr(III), Gd(III), Yb(III) можуть перебувати у таких формах: Ln^{3+} , LnOH^{2+} , $\text{Ln}(\text{OH})_2^+$, $\text{Ln}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Ln}(\text{OH})_3$, $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$.
2. Вперше досліджено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно Pr(III), Gd(III), Yb(III) в динамічних умовах. Встановлено оптимальні умови сорбції цих лантаноїдів залежно від рН та концентрації розчину, термічної обробки сорбенту, впливу поширених іонів вод. Показано, що в оптимальних умовах сорбція слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) відбувається, в основному, шляхом адсорбції нейтральних гідролізованих форм Ln(III) на поверхні алюмосилікату. Досліджено вплив етанолу на сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Gd(III). Встановлено, що ефективність сорбції у водно-етанольному розчині при рН 8,5 зростає, порівняно з водним розчином, оскільки збільшується вміст розчинних гідролізованих форм. Сорбційна ємність клиноптилоліту щодо Pr(III) є найвищою і становить 47,5 мг/г. Найефективнішими десорбентами Pr(III), Gd(III), Yb(III) є підкислені розчини солей лужних металів.
3. Досліджено умови кислотного модифікування природного клиноптилоліту розчинами HCl, HNO₃ і H₂SO₄. Встановлено оптимальні умови сорбції слідових кількостей Gd(III) кислотно модифікованим клиноптилолітом. Максимальна сорбційна ємність Н-клиноптилоліту стосовно Gd(III) становить 8,2 мг/г, що перевищує сорбційну ємність природного клиноптилоліту стосовно цього РЗЕ ~ на 30%. Розчини 1 М HCl та 1 М KCl, підкислений HCl до рН 4,0 є найкращими десорбентами Gd(III), що сконцентрований на Н- формі клиноптилоліту.

4. Розроблені методики концентрування слідових кількостей Pr(III), Gd(III), Yb(III) з водних розчинів в режимі твердофазової екстракції з наступним їх визначенням спектрофотометричним методом, який ґрунтується на взаємодії з арсеназо III. Ці методики дають можливість визначати Ln(III) в діапазоні лінійності 2,0-100 нг/мл, з межею виявлення 0,3-0,7 нг/мл.
5. За допомогою рентген-флуоресцентного аналізу встановлено, що підбираючи відповідні умови концентрування (рН, попередню температуру прожарювання зразків сорбенту) можна селективно концентрувати слідові кількості Yb(III), Gd(III), Pr(III) в присутності співмірних кількостей інших рідкісноземельних металів. Зокрема, з допомогою зразків клиноптилоліту, попередньо прожарених при 250°C з розчинів при рН 10,0 можна досягнути 100% відділення Yb(III) від Eu(III).
6. Вперше досліджено люмінесцентні властивості композицій «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Встановлено оптимальні умови приготування люмінофорів. Виявлено, що одержані люмінофори проявляють ефективну люмінесценцію в ІЧ-області спектра. Показано, що інтенсивність люмінесценції люмінофору на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» є вищою, ніж на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин».
7. Розроблено нові сорбційно-люмінесцентні методики визначення Yb(III) та морину. Досліджено селективність розроблених методик щодо іонів РЗЕ. Методика визначення Yb(III) на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» є селективнішою та чутливішою, ніж методика на основі композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-морин». Вона дозволяє визначати ітербій в присутності 10 кратних надлишків La(III) та Eu(III), також 5 кратних надлишків Lu(III), Tm(III), Gd(III), Pr(III), Tb(III) з межею виявлення 5,0 нг/мл. Встановлено, що запропонований сорбційно-люмінесцентний метод дозволяє визначати морин у присутності інших антиоксидантів. Проведено апробацію розроблених методик на модельних розчинах різного складу, інтерметалідах. Запропоновані методики забезпечують високий фактор збагачення, широкий лінійний діапазон та низькі межі виявлення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Рябчиков Д. И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д. И. Рябчиков., В. А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 384 с.
2. Бусев А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов / А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванова. – М: Химия, 1978. – 432 с.
3. Полуэктов Н. С. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов / Н. С. Полуэктов., Л. И. Кононенко., Н. П. Ефрюшина., С. В. Бельтюкова. – К.: Наукова думка, 1989. – 256 с.
4. Головина А. П. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ / А. П. Головина, Л. В. Левшин. – М: Химия, 1978. – 248 с.
5. Hemmilä I. Progress in Lanthanides as Luminescent Probes / I Hemmilä., V. Laitala // J. Fluorescence. – 2005. – V. 15, No.4. – P. 529-542.
6. Зайковский Ф. В. Фотометрическое определение РЗЭ с салицилфлуороном / Ф. В. Зайковский, Г. В. Садова // Журн. аналит. химии. – 1961. – Т. 16. – С. 29-31.
7. Зайковский Ф. В. Фотометрическое определение суммы РЗЭ в рудах и породах / Ф. В. Зайковский, В. С. Башмакова // Журн. аналит. химии. – 1959. – Т. 14. – С. 50-54.
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
9. Gadzhieva S. R. Photometric determination of the rare earth elements by 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene / S. R. Gadzhieva, F. E. Guseinov, F. M. Chyragov // Zavod. Lab., Diagn. Mater. – 2007 – V. 73, No.5.- P. 19-21.
10. Zawisza B. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review / B. Zawisza, K. Pytlakowska, B. Feist, M. Polowniak, A. Kita, R. Sitko // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26. – P. 2373-2390.
11. Balaram V. Rare earth elements: A revive of application, occurrence, exploration, analysis, recycling and environmental impact / V. Balaram // Geoscience Frontiers. – 2019. – V. 10. – P. 1285-1303.

12. Alharbi A. Elemental analysis of basalt by instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometer / A. Alharbi, A. El-Taher // J. Environmental Science and Technology. – 2016. – V. 9. – P. 335-339.
13. Navarro M. S. The direct determination of rare earth elements in basaltic and related rocks using ICP-MS: Testing the efficiency of microwave decomposition procedures / M. S. Navarro, S. Andrade, H. Ulbrich, C. B. Gomes, V. A. V. Giardi // Geostand. Geoanal. Res. – 2008. – V. 32. – P. 167-180.
14. Kumar S. A. Determination of rare earth elements in Indian kimberlite using inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) / S. A. Kumar, S. P. Pandey, S. D. Kumar // J. Radioanal. Nuck. Chem. – 2012 – V. 294. – P. 419-424.
15. Olive V. A Protocol for the determination of the rare earth elements at picomole level in rocks by ICP-MS: Results on geological reference materials USGS PCC-1 and DTS-1 / V. Olive, R. M. Ellam, L. A. Wilson // Geostand. Newsl. – 2001. – V. 25. – P. 219-228.
16. Chung C.-H. Comparison of microconcentric and membrane-desolvation sample introduction systems for determination of low rare element concentration in surface and subsurface waters using sector field inductively coupled plasma mass spectrometry / C.-H.Chung, I. Brenner, C.-F. You // Spectrochim. Acta, Part B. – 2009. – V. 64. – P. 849-856.
17. Campodonico V.A. The dissolved chemical and isotopic signature downflow the confluence of two large rivers: The case of the Parana and Paraguay rivers / V.A Campodonico, M.G. Garcia, A.I. Pasquini // J. Hydrol – 2015. – V. 528. – P. 161- 176.
18. Lawrence M.G. Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS / M.G Lawrence, A. Greig, K.D. Collerson, B.S. Kamber // Appl. Geochem. – 2006. – V. 21. – P. 839-848.
19. Rousseau T. C. C. Rare earth element analysis in natural waters by multiple isotope dilution - sector field ICP-MS / T. C. C. Rousseau, J. E. Sonke, J. Chmeleff, F. Candaudap, F. Lacan, G. Boaventura, P. Seyler, C. Jeandel // J. Anal. At. Spectrom. – 2013. – V. 28 – P. 573-584.

20. Lui X. S. Determination of high purity ytterbium oxide by inductively coupled plasma-mass spectrometry / X. S. Lui, S. Q. Cai, P. An, X. Wu, J. Y. Chen, A. D. Zhang // Chinese J. Anal. Chem. – 1999. – V. 27. – P. 782-785.
21. He M. ICP-MS direct determination of trace amounts of rare earth impurities in various rare earth oxides with only one standard series / M. He, B. Hu, Y. Zeng, Z. Jiang // J. Alloys Compd. – 2005.- V. 390. – P. 168-174.
22. Pedreira W. R. Quantification of trace amount of rare elements in high purity gadolinium oxide by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) / W. R. Pedreira, C. A. da Silva Queiroz, A. Abraão, M. M. Pimentel // J. Alloys Compd. – 2004.- V. 374. – P. 129-132.
23. Bettinelli M. Determination of rare earth elements in urine by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry / M. Bettinelli, S. Spezia, C. Terni // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2002. – V. 26. – P. 579-584.
24. Sakamoto N. Determination of rare earth elements, thorium and uranium in seaweed samples on the coast in Niigata prefecture by inductively coupled plasma mass spectrometry / N. Sakamoto, N. Kano, H. Imaizumi // Appl. Geochem. – 2008. – V. 23. – P. 2955-2960.
25. Amaral C. D. B. Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES / C. D. B. Amaral, R. C. Machado, J. Barros, A. Virgilio, D. Schiavo, A. R. A. Nogueira, J. A. Nóbrega // Spectroscopy. – 2017. – V. 32. – P. 32-36.
26. Premadas A. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of lanthanides and Y in various uranium hydrometallurgical products / A. Premadas, P. K. Srivastava // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – V. 251 – P. 233-239.
27. Yenisoy-Karakas S. Determination of major and rare earth elements in bastnasite ores by ICP-AES / S. Yenisoy-Karakas, E. O. Gaga, A. Doğangüm, S. G. Tuncel // Anal. Lett. – 2004. – V. 37. – P. 2701-2709.

28. Bentlin F. R. S. Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP-OES / F. R. S. Bentlin, D. Pozebon // J. Braz. Chem. Soc. – 2010. – V. 4. – P. 627-634.
29. Kayasth S. Determination of rare earth elements in Periyar River water (Kerala, India) and seawater (Mumbai, India) using neutron activation analysis / S. Kayasth, K. Swain // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2004. – V. 262. – P. 191-194.
30. Alharbi A. Elemental analysis of basalt by instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma mass spectrometer / A. Alharbi, A. El-Taher // J. Environ. Sci. Technol. – 2016. – V. 9. – No. 4 – P. 335-339.
31. Ahmed F. Environmental assessment of Dhaka City (Bangladesh) based on trace metal contents in road dust / F. Ahmed, M. H. Bibi, H. Ishiga // Environ. Geol. – 2007. – V. 51. – No. 6. – P. 975-985.
32. Rezaee Kh. Rare earth elements determination and distribution patterns in surface marine sediments of the South China Sea by INAA, Malaysia / Kh. Rezaee, E. B. Saion, A. K. Wood, M. R. Abdi // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2010. – V. 283. – No. 3. – P. 823-829.
33. Sitko R. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray spectrometry / R. Sitko, B. Zawisza, M. Czaja // J. Anal. At. Spectrom. – 2005. – V. 20. – P. 741-745.
34. Nakayama K. X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in rocks using low dilution glass beads / K. Nakayama, T. Nakamura // Anal. Sci. – 2005. – V. 21. – No. 7. – P. 815-822.
35. De Vito I. E. Enrichment method for trace amount of rare earth elements using chemo-filtration and XRF determination / I. E. De Vito, R. A. Olsina, A. N. Masi // Fresenius J. Anal. Chem. – 2000. – V. 368. – P. 392-396.
36. Wu W. O. Application of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China / W. O. Wu, T. Xu, Q. Hao, Q. Wang, S. J. Zhang, C. Y. Zhao // J. Rare Earth. – V. 28. – P. 30-36.
37. Smolinski A. Determination of rare earth elements in combustion ashes from selected Polish coal mines by wavelength-dispersive X-ray spectrometry / A.

- Smolinski, M. Stempin, N. Howaniec // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2016. – V. 116. – P. 63-74.
38. Schumacher P. D. *Electroanalytical chemistry of lanthanides and actinides* P. D. Schumacher, J. L. Doyle, J. O. Schenk, S. B. Clark // *Rev. Anal. Chem.* – 2013. – V. 32. – No. 2. – P. 159 – 171.
39. Dubenskaya L. O. Use of organic reagents for the voltammetric determination of rare-earth elements / L.O. Dubenskaya, G.D. Levitskaya, N.P. Poperechnaya // *J. Anal. Chem.* – 2005. – V. 60. – No. 4. – P. 304-309.
40. Gupta V. K. Comparative studies of praseodymium(III) selective sensors based on newly synthesized Schiff's bases / V. K. Gupta, R. N. Goyal, M. K. Pal, R. A. Sharma // *Anal. Chim. Acta.* – 2009. – V. 653. – P. 161-166.
41. Singh A. K. Ytterbium-selective polymeric membrane electrode based on substitute urea and thiourea as a suitable carrier / A. K. Singh, A. K. Jain, S. Mehtab // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – V. 597. – P. 322-330.
42. Zamani H. A. A new selectophore for gadolinium selective sensor / H. A. Zamani, F. Faridbod, M. R. Ganjali // *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* – 2014. – V. 43. – P. 488-493.
43. Мешкова С. Б. Увеличение чувствительности люминесцентного определения лантанидов при использовании их комплексных соединений / С. Б. Мешкова, П. Г. Дога // *Журн. аналит. хим.* – 2020. – Т. 75. – №3. – С. 209-229.
44. Коровин Ю. В. Люминесценция иттербия в комплексе с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ее использование в анализе / Ю. В. Коровин, С. Б. Мешкова, Н. С. Полуэктов // *Журн. аналит. хим.* – 1984. – Т. 39. – №2. – С. 300-302.
45. Мешкова С. Б. Интенсивность ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ люминесценции иона иттербия в комплексах с некоторыми окрашенными органическими лигандами в присутствии поверхностно-активных веществ / С. Б. Мешкова, Ю. В. Коровин, Н. С. Полуэктов // *Журн. физ. хим.* – 1985. – Т. 59. – №7. – С. 1716-1719.

46. Пат. 13011 (Україна), МПК G01N21/62 № u2005 08050. Спосіб визначення празеодиму / Кіріяк Г. В., Мешкова С. Б., Топілова З. М., Антонович В. П. // 15.03.2006. Бюл. №3.
47. Prasada Rao T. Trace determination of lanthanides in metallurgical, environmental and geological samples / T. Prasada Rao., V. M. Biju // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2000. – V. 30. – P. 179-220.
48. Prasada Rao T. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides / T. Prasada Rao, R. Kala // *Talanta*. – 2004. – V. 63. – P. 949-959.
49. Hu B. Separation/Preconcentration techniques for rare earth elements analysis / B. Hu, M. He, B. Chen, Z. Jiang // *Physical Sciences Reviews*. – 2016. -V. 1. – No. 10:56.
50. Li Y. T. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide coprecipitation / Y. T. Li, W. Guo, Z. W. Wu, L. L. Jin, Y. Q. Ke, Q. H. Guo et al. // *Microchem J.* – 2016. – V. 126. – P. 194–199.
51. Roychowdhury P. Determination of rare earth elements and Yttrium in silicate rocks by sequential inductively coupled plasma emission spectrometry / P. Roychowdhury, N. K. Roy, D. K. Das, A. K. Das // *Talanta*. – 1989. – V. 36. – P. 1183-1186.
52. Duan T. C. Determination of rare and rare earth elements in soils and sediments by ICP-MS using $\text{Ti(OH)}_4\text{-Fe(OH)}_3$ coprecipitation preconcentration / T. Duan, H. T. Chen, X. J. Zeng // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – V. 17. – No. 4. – P. 410-413.
53. Sereshti H. Optimized ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by ICP-OES for simultaneous determination of ytterbium and holmium in natural water / H. Sereshti, M. Kermani, M. Karimi, S. Samadi // *Clean. Soil Air Water*. – 2014. – V. 42. – No. 8. – P. 1089-1097.
54. Jin J. Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and

- 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 / Jin J., B. Hu, M. He, Z. Jiang // *Anal. Chim. Acta* – 2007. – V. 594. – P. 61-68.
55. Noak C. W. Determination of rare earth elements in hypersaline solution using low-volume liquid-liquid extraction / C. W. Noak, D. A. Dzombak, A. K. Karamalidis // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V. 49. – P. 9423-9430.
56. Chandrasekaran K. Dispersive liquid-liquid micro-extraction for simultaneous preconcentration of 14 lanthanides at parts per trillion levels from ground water and determination using a micro-flow nebulizer in inductively coupled plasma-quadrupole mass spectrometry / K. Chandrasekaran, D. Karunasagar, J. Arunachalam // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – V. 27. – P. 1024-1031.
57. Chen S. Determination of the rare earth elements La, Eu and Yb using solidified floating organic drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS / S. Chen, X. Cheng, Y. He, S. Zhu, D. Lu // *Microchim. Acta* – 2013. – V. 180. – P. 1479-1486.
58. Çelic I. A novel ligandless-dispersive liquid-liquid microextraction method for matrix elimination and the preconcentration of rare earth elements from natural waters / I. Çelic, D. Kara, C. Karadaş, A. Fisher, S. J. Hill // *Talanta* – 2015. – V. 134. – P. 476-481.
59. Quina F.H. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach / F.H. Quina, W.L. Hinze // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P. 4150–4168.
60. Li Y. J. Cloud point extraction with/without chelating agent on-line coupled with inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements in biological samples / Y. J. Li, B. Hu // *J. Hazard Mater.* – 2010. – V. 174. – P. 534-540.
61. Labrecque C. Quantification of rare earth elements using cloud point extraction with diglycolamide and ICP-MS for environmental analysis / C. Labrecque, D. Lariviere // *Anal. Methods.* – 2014. – V. 6. – No. 23. – P. 9291-9298.

62. Depoi F. D. Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides / F. D. Depoi, F. R. Bentlin, M. F. Ferrao, D. Pozzebon // *Anal. Methods*. – 2012. – V. 4. – No. 9. – P. 2809-2814.
63. Pyrzynska K. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples / K. Pyrzynska, A. Kubiak, I. Wysocka // *Talanta*. – 2016. – V. 154. – P. 15-22.
64. Fisher A. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of samples separation, preconcentration and direct methodologies / A. Fisher, D. Kara // *Anal. Chim. Acta*. – 2016. – V. 935. – P. 1-29.
65. Poole C. F. New trends in solid-phase extraction // *Trends Anal. Chem.* – 2003. – V. 22. – No. 6. – P. 362-373.
66. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* – 2003. – V. 587. – P. 1177-1233.
67. Cardoso C. E. D. Recovery of rare earth elements by carbon-based nanomaterials – A review / Cardoso C. E. D., J. C. Almeida, C. B. Lopes, T. Trindade, C. Vale, E. Pereira // *Nanomaterials*. – 2019. – kV. 9. – No. 814. – P. 1-35.
68. Tan Q. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: A review / Q. Tan, J. Li, X. Zeng // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V. 45. – P. 749- 776.
69. Золотов Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитриенко // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74. – С. 41-66.
70. Tan X. Analytical approaches to the speciation of lanthanides at solid-water interfaces / X. Tan, X. Ren, C. Chen, X. Wang // *Trend. Anal. Chem.* – 2014. – V. 61. – P. 107–132.
71. Asadollahzadeh M. Extraction and separation of rare earth elements by adsorption approaches: current status and future trends / M. Asadollahzadeh, R. Torkaman, M. Torab-Mostaedi // *Sep. Purif. Rev.* – 2020. – P. 1-28.

72. Hidayah N. N. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review / N. N. Hidayah, S. Z. Abidin // *Miner. Eng.* – 2017. – V. 112. – P. 103-113.
73. Hassan J. Determination of Rare Earth Elements in Environmental Samples by Solid Phase Extraction ICP OES / J. Hassan, N. Zari, K. Tabar-Heydar // *J. Anal. Chem.* – 2016. – V. 71. – P. 365-371.
74. Liang P. Preconcentration of rare earth elements on silica gel loaded with PMBP prior to their determination by ICP-AES / P. Liang, X. Chen // *Anal. Sci.* – 2005. – V. 21. – P. 1185-1188.
75. Kavosi A. Solid phase extraction of some lanthanide ions by functionalized SBA-15 from environmental samples / A. Kavosi, F. Faridbod, M. R. Ganjali // *Int. J. Environ. Res.* – 2015. – V. 9. – P. 247-254.
76. Ogata T. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid / T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka // *Hydrometallurgy.* – 2015. – V. 152. – P. 178-182.
77. Vizioli N. On-line solid phase extraction CZE for the simultaneous determination of lanthanum and gadolinium at picogram per liter levels / N. Vizioli, L. D. Gil, M. F. Silva // *Electrophoresis.* – 2009. – V. 30. – P. 2681-2687.
78. Hennebrüder K. Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS / K. Hennebrüder, R. Wennrich, J. Mattusch, H. J. Stark, W. Engewald // *Talanta.* – 2004. – V. 63. – P. 309-316.
79. Ahmadi M. Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis: A review / M. Ahmadi, H. Elmongy, T. Madrakian, M. Abdel-Rehim // *Anal. Chim. Acta.* – 2017. – V. 958. – P. 1-21.
80. Cho J. Analysis of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after pre-concentration using TSKTM-HD-MW-CNTs (highly dispersive multi-walled carbon nanotubes) / J. Cho, K.W. Chung, M.S. Choi, H. J. Kim // *Talanta.* – 2012. – V. 99. – P. 369-374.
81. Liang P. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon

- nanotubes / P. Liang, Y. Liu, L. Guo // *Spectrochim. Acta B.* – 2005. – V. 60. – P. 125-129.
82. Chen S. Carbon nanofibers as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace rare earth element and their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry / S. Chen, M. Xiao, D. Lu, X. Zhan // *Analytical Letters.* – 2007. – V. 40. – P. 2105–2115.
 83. Perreault L. L. Functionalization of mesoporous carbon materials for selective separation of lanthanides under acidic conditions / L. L. Perreault, S. Giret, M. Gagnon, J. Florek, D. Lariviere, F. Kleitz // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – V. 9. – P. 12003-12012.
 84. Tajabadi F. Carbon-based magnetic nanocomposites in solid phase dispersion for the preconcentration some of lanthanides, followed by quantitation via ICP-OES / F. Tajabadi, Y. Yamini, M. R. Sovizi // *Microchim Acta.* – 2013. – V. 180. – P. 65- 73.
 85. Yan P. Fast preconcentration of trace rare earth elements from environmental samples by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid grafted magnetic nanoparticles followed by inductively coupled plasma mass spectrometry detection / P. Yan, M. He, B. Chen, B. Hu // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2017. – V. 136. – P. 73-80.
 86. Stoller M. D. Graphene-based ultracapacitors / M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8. – P. 3498-3502.
 87. Ashour R. M. Rare earth ions adsorption onto graphene oxide nanosheets / R. M. Ashour, H. N. Abdelhamid, A. F. Abdel-Magied, A. A. Abdel-Khalek, M. M. Ali, A. Uheida // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2017. – V. 35. – P. 91-103.
 88. Manousi N. Determination of rare earth elements by inductively coupled plasma – mass spectrometry after dispersive solid phase extraction with novel oxidized graphene oxide and optimization with response surface methodology and central composite design / N. Manousi, B. Gomez-Gomez, Y. Madrid, E. A. Deliyanni, G. A. Zachariadis // *Microchem. J.* – 2020. – V. 152. – P. 428-437.
 89. Zhang Y. Graphene oxide – TiO₂ composite as novel adsorbent for preconcentration of heavy metals and rare earth element in environmental samples

- followed by on inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection / Y. Zhang, C. Zhong, Q. Zhang, B. Chen, M. He, B. Hu // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 5996–6005.
90. Su S. Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polyaniline}$ graphene oxide composite / S. Su, B. Chen, M. He, B. Hun, Z. Xiao, B. Hu // Talanta. – 2014. – V. 199. – P. 458-466.
 91. Karadaş C. Preconcentration of rare earth elements using Amberlite XAD-4 modified with 2, 6-Pyridinedicarboxaldehyde and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry / C. Karadaş, D. Kara // Water Air Soil Pollut. – 2014. – V. 225. – Article 1972.
 92. Waqar F. Preconcentration of rare earth elements in seawater with chelating resin having fluorinated β -diketone immobilized on styrene divinyl benzene for their determination by ICP-OES / F. Waqar, S. Jan, B. Mohammad, M. Hakim, S. Alam, W. Yawar // J. Chin. Chem. Soc. – 2009. – V. 56. – P. 335-340.
 93. Hirata S. Determination of rare earth elements in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry / S Hirata. T. Kajiya, M. Aihara, K. Honda, O. Shikino // Talanta. – 2002. – V. 58. P. 1185- 1194.
 94. Sumida T. Multi-elemental determination of trace elements in deep seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with resin preconcentration / T. Sumida, T. Nakazato, H. Tao // Bunseki Kagaku. – 2003. – V. 52. – P. 619-626.
 95. Zhao F. An EDTA-b-cyclodextrin material for the adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater / F. Zhao, E. Repo, Y. Meng, X. Wang, D. Yin, M. Sillanpää // J. Colloid Interf. Sci. – 2016. – V. 465. – P. 215-224.
 96. Karadaş C. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4 / C. Karadaş, D. Kara, A. Fisher // Anal. Chim. Acta. – 2011. – V. 689. – P. 184-189.

97. Fu 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 / Q. Fu, L. Yang, Q. Wang // *Talanta*. – 2007. – V. 72. – P. 1248-1254.
98. Zereen F. Solid phase extraction of rare earth elements in seawater and estuarine water with 4-(2-thiazolylazo) resorcinol immobilized Chromosorb 106 for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry / F. Zereen, V. Yilmaz, Z. Arslan // *Microchem J*. – 2013. – V. 110. – P. 178–184.
99. Xiong C. Adsorption and Desorption of Praseodymium (III) from Aqueous Solution Using D72 Resin / C. Xiong, J. Zhu, C. Shen, Q. Chen // *Chin J. Chem. Eng.* – 2012. – V. 20. – No. 5. – P. 823–830.
100. Bunina Z. Sorption material based on ethylene glycol dimethacrylate and methacrylic acid copolymers for rare earth elements extraction from aqueous solutions / Z. Bunina, K. Bryleva, O. Yurchenko, K. Belikov // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2017. – V. 35. – P. 545-559.
101. Shu Q. Studies on adsorption of rare earth elements from nitric acid solution with macroporous silica-based bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid impregnated polymeric adsorbent / Q. Shu, A. Khayambashi, X. Wang, Y. Wei // *Adsorb. Sci. Technol.* – 2018. – V. 36. – P. 1049-1065.
102. Maheswari M. A. New multidentate ion-selective grafted polymer for preconcentration of lanthanides and actinides / M. A. Maheswari, M. S. Subramanian // *Anal. Lett.* – 2005. – V. 38. – P. 1331-1349.
103. Moshoeshoe M. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites / M. Moshoeshoe, M. S. Nadiye-Tabbiruka, V. Obuseng // *Am. J. Mater. Sci.* – 2017. – V. 7. – No. 5. – P. 196-221.
104. Ezzeddine Z. Synthetic NaX zeolite as a very efficient heavy metals sorbent in batch and dynamic conditions / Z. Ezzeddine, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, H. Hamad // *Colloids Interfaces*. – 2018. – V. 2. – Article No. 22.
105. Pasinli T. Preconcentration and spectrometric determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma emission spectrometry /

- T. Pasinli, A. E. Eroğlu, T. Shahvani // *Anal. Chim. Acta.* – 2005. – V. 547. – P. 42-49.
106. Majdan M. Tetrad effect in the distribution constant of the lanthanides in their adsorption on the zeolite A / M. Majdan, A. Gładysz-Płaska, S. Pikus, D. Sternik, O. Maryuk, E. Zięba, P. Sadowski // *J. Mol. Struct.* – 2004. – V. 702. – P. 95-102.
107. Gładysz-Płaska A. Adsorption of the lanthanides on mordenite from nitrate medium / A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2008. – V. 317. – P. 409–423.
108. Davis M.E. Ordered porous materials for emerging applications // *Nature.* – 2002. – V. 417. – P. 813-821.
109. Baile P. Zeolites and zeolite-based materials in extraction and microextraction techniques / P. Baile, E. Fernandez, L. Vidal, A. Canals // *Analyst.* – 2019. – V. 144. – P. 366-387.
110. Granda Valdés M. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry / M. Granda Valdés, A. I. Pérez-Cordoves, M. E. Diaz-Garcia // *Trend. Anal. Chem.* – 2006. – V. 25. – P. 24-30.
111. Wang S. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / S. Wang, Y. Peng // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V. 156. – P. 11-24.
112. Брек Д. В. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 781 с.
113. Челищев Н. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин. – М.: Наука, 1987. – 175 с.
114. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. И. Киров, Л. Д. Филозова. – М.: Химия, 1985. – 284 с.
115. Ackley M.W. Application of natural zeolites in the purification and separation of gases / M.W. Ackley, S.U. Rege, H. Saxena // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. – V. 61. – P. 25-42.
116. Al-Haj-Ali A. Breakthrough curves and column design parameters for sorption of lead ions by natural zeolite / A. Al-Haj-Ali, T. Al-Hunaidi // *Environ. Technol.* – 2004. – V. 25. – P. 1009-1019.

117. Dal Bosco S. M. Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite / S. M. Dal Bosco, R. S. Jimenez, W. A. Carvalho // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – V. 281. – P. 424-431.
118. Borai E.H. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals / E.H. Borai, R. Harjulab, L. Malinenb, A. Paajanenb // *J. Hazard. Mater.* – 2009 – V. 172. – P. 416-422.
119. Bakatula E. N. Removal of uranium from aqueous solutions using ammonium-modified zeolite / E. N. Bakatula, A. K. Mosai, H. Tutu // *S. Afr. J. Chem.* – 2015. – V. 68. – P. 165-171.
120. Bosso S. T. Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite / S. T. Bosso, J. Enzweiler // *Water Res.* – 2002. – V. 36. – P. 4795-4800.
121. Mosai A. K. The removal of rare earth elements from aqueous solutions using natural zeolite and bentonite / A. K. Mosai, L. Chimuka, E. M. Cukrowska, I. A. Kotzé, H. Tutu // *Water Air Soil Pollut.* – 2019. – V. 230:188.
122. Alshameri A. The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics / A. Alshameri, A. Ibrahim, A.M. Asabri, X. Lei, H. Wang, C. Yan // *Powder Technol.* – 2014. – V. 258. – P. 20-31.
123. Du Q. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite / Q. Du, S. Liu, Z. Cao, Y. Wang // *Sep. Purif. Technol.* – 2005. – V. 44. – P. 229-234.
124. Muir B. The removal of organic compounds by natural and synthetic surface-functionalized zeolites: a mini-review / B. Muir, M. Wołowiec, T. Bajda, P. Nowak, P. Czupryński // *Mineralogia.* – 2017. – V. 48. – P. 145-156.
125. Alshameri A. Characterization of Yemeni natural zeolite (Al-Ahyaa Area) and its environment applications: A Review / A. Alshameri, W. Xinghu, A. S. Dawood, C. Xin, C. Yan, A. M. Asabri // *J. Ecol. Eng.* – 2019. – V. 20. – No. 4. – P. 157-166.
126. Xie Q. Adsorption of organic pollutants by surfactant modified zeolite as controlled by surfactant chain length / Q. Xie, J. Xie, Z. Wang, D. Wu, Z. Zhang, H. Kong // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – V. 179. – P. 144-150.

127. Bandura L. Application of mineral sorbents for removal of petroleum substances: A Review / L. Bandura, A. Waszczuk, D. Kołodzyńska, W. Franus // Minerals. – 2017. – V. 7. – P. 1-25.
128. Samatya S. Removal of fluoride from water by metal ions (Al^{3+} , La^{3+} and ZrO^{2+}) loaded natural zeolite / S. Samatya, U. Yuksel, M. Yuksel, N. Kabay // Sep. Sci. Technol. – 2007. – V. 42. – P. 2033-2047.
129. Faghihian H. Removal of cyanide from liquid wastes by modified clinoptilolite / H. Faghihian // Int. J. Environ. Pollut. – 2004. – V. 22. – P. 732-739.
130. Campos V. Removal of chromate from aqueous solution using treated natural zeolite / V. Campos, L. C. Morais, P. M. Buchler // Environ. Geolog. – 2007. – V. 52. – P. 1521-1525.
131. Chutia P. Adsorption of As(V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // J. Hazard. Mater. – 2009. – V. 162. – P. 204-211.
132. Kraljević Pavelić S. Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical application *in vivo* / S. Kraljević Pavelić, J. Simović Medica, D. Gumbarević, A. Filošević, N. Pržulj, K. Pavelić // Front. Pharmacol. – 2018. – V. 9:1350.
133. Тарасевич Ю. И. Поверхностные явления на дисперсных материалах / Ю. И. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 2011. – 390 с.
134. Çulfaz M. Ion exchange properties of natural clinoptilolite: Lead-Sodium and Cadmium-Sodium equilibria / M. Çulfaz, M. Yağız // Sep. Purif. Technol. – 2004. – V. 37. – P. 93-105.
135. Тарасевич Ю. И. Избирательность ионного обмена на клиноптилолите / Ю. И. Тарасевич, М. В. Кардашева, В. Е. Поляков // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59. – №6. – С. 813-818
136. Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов / Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков. – М.: Наука, 1988. – 130 с.
137. Armbruster T. Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. In: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine (Eds) / Studies in surface science

- and catalysis. Zeolites and Mesoporous Materials Paveliat the Dawn of the 21st Century. Elsevier Science BV, Amsterdam. – 2001. – V. 135. – P. 13-27.
- 138.Erdem E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat // J. Colloid Interf. Sci. – 2004. – V. 280. – P. 309-314.
- 139.Закордонський В. Термодесорбція води й адсорбційні властивості закарпатських цеолітів / В. Закордонський, В. Василечко, П. Стащук, Г. Грищук // Вісник Львів. ун-ту. Серія Хім. – 2004. – Вип. 44. – С. 247-256.
- 140.Ambrosova P. Synthesis and modification of clinoptilolite / P. Ambrosova, J. Kynicky, T. Urubek, V. D. Nguyen // Molecules. – 2017. – V. 22:1107.
- 141.Valdiviés-Cruz K. Full mechanism of zeolite dealumination in aqueous strong acid medium: Ab initio periodic study on H-clinoptilolite / K. Valdiviés-Cruz, A. Lam, C. M. Zicovich-Wilson // J. Phys. Chem. – 2017. – V. 121. – P. 2652-2660.
- 142.Ягольник С. Г. Дослідження процесу хімічного модифікування клиноптилоліту з допомогою рентгенофазового аналізу / С. Г. Ягольник, В. І. Троцький, Я. М. Ханік // Науковий вісник: “Збірник науково-технічних праць”. Вип.16.1 – Львів: УДЛТУ, 2006. – С.195-198.
- 143.Abdellaoui Y. Relationship between Si/Al ratio and the sorption of Cd(II) by natural and modified clinoptilolite-rich tuff with sulfuric acid / Y. Abdellaoui, M. T. Olguin, M. Abatal, A. Bassam, G. Giacomán-Vallejo // Desalination Water Treat. – 2019. – V. 150. – P. 157-165.
- 144.Vasylechko V. O. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, V. P. Zakordonskiy, L. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, M. B. Kalytovs'ka // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – V. 60. – P. 183-196.
- 145.Silva M. Tailoring natural zeolites by acid treatment / M. Silva, A. Lecus, Y. Lin, J. Corrao // J. Mater. Sci. Chem. Eng. – 2019. – V. 7. – P. 26-37.
- 146.Burris L. E. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials / L. E. Burris, M. C. G. Juenger // Cem. Concr. Res. – 2016. – V. 79. – P. 185-193.

147. Abatal M. Sorption of Pb(II) from Aqueous Solutions by Acid-Modified Clinoptilolite-Rich Tuffs with Different Si/Al Ratios / M. Abatal, A. V. Córdova Quiroz, M. T. Olguín, A. R. Vázquez-Olmos, J. Vargas, F. Anguebes-Franceschi, G. Giacomán-Vallejos // *Appl. Sci.* – 2019. – V. 9:2415.
148. Gomonaj V. I. Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji jonów Hg(II), Cr(II) i Ni(II) z roztworów wodnych / V. I. Gomonaj, N. P. Golub, K. Y. Szekeres, R. L. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // *Ochr. Środow.* – 1998. – V. 71. – P. 3-6.
149. Kurama H. Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite / H. Kurama, A. Zimmer, T. Reschetilowski // *Chem. Eng. Technol.* – 2002. – V. 25. – P. 301-305.
150. Gorimbo J. Adsorption of cadmium, nickel and lead ions: equilibrium, kinetic and selectivity studies on modified clinoptilolites from the USA and RSA / J. Gorimbo, B. Taenzana, A. A. Muleja, A.T. Kuvarega, L. L. Jewel // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2018. – V. 25. – P. 30962-30978.
151. Kennedy D. A. Cation exchange modification of clinoptilolite – screening analysis for potential equilibrium and kinetic adsorption separations involving methane, nitrogen and carbon dioxide / D. A. Kennedy, F. H. Tezel // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2018. – V. 262. – P. 235-250.
152. Šiljeg M. The removal of arsenic from water with natural and modified clinoptilolite / M. Šiljeg, L. Foglar, I. Gudelj // *Chem. Ecol.* – 2012. – V. 28. – P. 75-87.
153. Guocheng L. Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)-modified natural zeolite / L. Guocheng, Z. Li, W.-T. Jiang, C. Ackley, N. Fenske, N. Demarco // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2014. – V. 92. – P. 384-390.
154. Copcia V.E. Antibacterial activity of silver-modified natural clinoptilolite / V. E. Copcia, C. Luchian, S. Dunca, N. Bilba, C. M. Hristodor // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 7121-7128.

155. Akhigbe L. Silver-modified clinoptilolite for the removal of escherichia coli and heavy metals from aqueous solutions / L. Akhigbe, S. Ouki, D. Saroj, X. M. Lim // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2014. – V. 21. – P. 10940-10948.
156. Guaya D. Simultaneous phosphate and ammonium removal from aqueous solution by a hydrated aluminum oxide modified natural zeolite / D. Guaya, C. Valderrama, A. Farran, C. Armijos, J. L. Cortina // *Chem. Eng. J.* – 2015. – V. 271. – P. 204-213.
157. Camacho L. M. Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration / L. M. Camacho, R. R. Parra, S. Deng // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – V. 189. – P. 286-293.
158. Jiménez-Cedillo M. J. Adsorption kinetic of arsenates as water pollutant on iron, manganese and iron–manganese-modified clinoptilolite-rich tuffs / M. J. Jiménez-Cedillo, M. T. Olguín, C. Fall // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 163. – P. 939-945.
159. Sullivan E. J. Thermodynamics of cationic surfactant sorption onto natural clinoptilolite / E. J. Sullivan, J. W. Carey, R. S. Bowman // *J. Colloid Interf. Sci.* – 1998. – V. 206 – P. 369-380.
160. Мицук О. Сорбція хрому(VI) на модифікованому клиноптилоліті / О. Мицук, С. Мідяний // *Вісн. Львів. унів. Сер. хім.* – 2016. – Вип. 57. – С. 242-248.
161. Benkli Y.E. Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors / Y. E. Benkli, M. F. Can, M. Turan, M. S. Çelik // *Water Res.* – 2005. – V. 39. – P. 487-493.
162. Alireza N.-E. Effect of a nano-sized natural clinoptilolite modified by the hexadecyltrimethyl ammonium surfactant on cephalixin drug delivery / N.- E. Alireza, T.-G. Sanaz // *Comptes Rendus Chim.* – 2014. – V. 17. – P. 49-61.
163. Kuleyin A. Removal of fenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite / A. Kuleyin // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 144. – P. 307-315.
164. Dacović A. Adsorption of zearalenone by organomodified natural zeolitic tuff / A. Dacović, S. Matijasević, G. E. Rottinghaus, V. Dondur, T. Pietrass, C. F. M. Clewett // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2007. – V. 311. – P. 8-13.

165. Krajišnik D. An investigation of diclofenac sodium release from cetylpyridinium chloride-modified natural zeolite as a pharmaceutical excipient / D. Krajišnik, A. Dacović, A. Malenović, L. Djekić, M. Kragović, V. Dobričić, J. Milić // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2013. – V. 167. – P. 94-101.
166. Zhao Y. Utilization of chitosan–clinoptilolite composite for the removal of radiocobalt from aqueous solution: Kinetics and thermodynamics / Y. Zhao, X. Zhao, J. Deng, C. He // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2016. – V. 308. – P. 701-709.
167. Olad A. Removal of nickel(II) from aqueous solutions with polypyrrole modified clinoptilolite: Kinetic and isotherm studies / A. Olad, S. Ahmadi, A. Rashidzadeh // *Desalin. Water Treat.* – 2013. – V. 51. – P. 7172-7180.
168. Zaremotlagh S. Removal of textile dyes from aqueous solution by conducting polymer modified clinoptilolite / S. Zaremotlagh; A. Hezarkhani // *Environ. Earth Sci.* – 2014. – V. 71. – P. 2999-3006.
169. Guzel P. Removal of chromate from wastewater using amine-based-surfactant-modified clinoptilolite / P. Guzel, Y. A. Aydın, N. Deveci Aksoy // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2016. – V. 13. – P. 1277-1288.
170. Tasič Ž. Z. Application of natural zeolite in wastewater treatment – A review / Ž. Tasič, G. D. Bogdanović, M. M. Antonijević // *J. Min. Metall.* – 2019. – V. 55A. – P. 67-79.
171. Vasylechko V. O. Badania nad przydatnością zakarpackiego klinoptylolitu do adsorpcji chloroformu z roztworów wodnych / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // *Ochrona Środowiska.* – 1998. – NR. 3. – S. 27-30.
172. Vasylechko V. O. Adsorption of copper on Transcarpathian mordenite / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Vasylechko, T. M. Bernats'ka // *Adsorp. Sci. Technol.* – 1996. – V. 14. – P. 267-277.
173. Vasylechko V. O. Adsorption of copper on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, L. O. Lebedynets, Yu. B. Kuz'ma,

- L. O. Vasylechko, V. P. Zakordonskiy // *Adsorp. Sci. Technol.* – 1999. – V. 17. – P. 125-134.
174. Vasylechko V. O. Adsorption of cadmium on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Yu. B. Kuz'ma, L. O. Lebedynets, O. Ya. Oliyarnyk // *Adsorp. Sci. Tehnol.* – 2000. – V. 18. – P. 621-630.
175. Vasylechko V. O. Investigations of usefulness of Transcarpathian zeolites in trace analysis of waters. Application of mordenite for the preconcentration of trace amounts of copper and cadmium / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Gryshchouk, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zięba // *Chem. Anal.* – 1999. – V. 44. – P. 1013-1024.
176. Василечко В. Адсорбція іонів кадмію на закарпатському морденіті / В. Василечко, Л. Лебединець, Ю. Кузьма, Г. Грищук, В. Закордонський, О. Карпюк // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2000. – Вип. 39. – С. 222-230.
177. Василечко В. Адсорбція Cr(III) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, А. Белікова, Ю. Кузьма // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2005. – Вип. 46 – С. 148-156.
178. Василечко В. Адсорбція хрому на закарпатському морденіті / В. Василечко, Г. Грищук, Ю. Кузьма, О. Галько // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2006. – Вип. 47. – С. 126-133.
179. Василечко В. Адсорбція Pb(II) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, І. Нерода // *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* – 2009. – Вип. 50. – С. 77-187.
180. Vasylechko V. O. A solid-phase extraction method using acid-modified Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amount of lead in water / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, M. I. Kaminska, B. M. Stel'makhovych // *Appl. Nanosci.* – 2019. – V. 9. – P. 1057-1065.
181. Василечко В. Концентрування Нікелю з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. Василечко, Г. Грищук, Т. Кедрук, Я. Каличак // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2013. – Вип. 54. – С. 147-161.

182. Василечко В. Закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей кобальту(II) методом твердофазової екстракції / В. Василечко, Г. Грищук, Г. Рубай, Я. Каличак, Я. Ломницька // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2017. – Вип. 58. – С. 198-208.
183. Vasylechko V. O. Adsorption of Mn(II) on transcarpathian mordenite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, I. I. Polyans'ka, Yu. B. Kuz'ma // Polish J. Chem. – 2008. – V. 82(1) – P. 443-451.
184. Василечко В. Адсорбція мангану на закарпатському клиноптилоліті // В. Василечко, Г. Грищук, Ю. Сулим, Ю. Кузьма // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2003. – Вип. 43. – С. 100-107.
185. Василечко В. Сорбція Zn(II) на закарпатському клиноптилоліті // В. Василечко, Г. Грищук, М. Сухацький // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 148-158.
186. Василечко В. Концентрування Sr(II) з водних розчинів на закарпатському клиноптилоліті // В. Василечко, Г. Грищук, Г. Свідрак, О. Коркуна // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2012. – Вип. 53. – С. 174-184.
187. Korkuna O. Ya. Sorptive properties of natural and modified Transcarpathian clinoptilolite and mordenite concerning palladium(II) / O. Ya. Korkuna, T. Ya. Vrublevska // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2005. – V. 158. – P. 1035-1042.
188. Vasylechko V. O. Solid phase extractive preconcentration of silver from aqueous samples and antimicrobial properties of the clinoptilolite-Ag composite / V. O. Vasylechko, V. O. Fedorenko, O. M. Gromyko, G. V. Gryshchouk, Ya. M. Kalychak, O. A. Zaporozhets, M. T. Lototska // Adsorp. Sci. Technol. – 2017. – V. 35. – P. 602-611.
189. Vasylechko V. A novel solid-phase extraction method for preconcentration of silver and antimicrobial properties of the Na-clinoptilolite-Ag composite / V. Vasylechko, V. Fedorenko, O. Gromyko, G. Gryshchouk, Ya. Kalychak, S. Tistechok, I. Us, A. Tupys // Mater. Today: Proceeding . – 2019.
190. Vasylechko V. O. Novel nanocomposite materials of silver-exchanged clinoptilolite with pre-concentration of $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ in water possess enhanced anticancer action /

- V. O. Vasylechko, O. Yu. Klyuchivska, N. O. Manko, G. V. Gryshchouk, Ya. M. Kalychak, I. I. Zhmurko, R. S. Stoika // *Appl. Nanosci.* – 2020.
191. Vasylechko V. O. Sorption of terbium on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, V. P. Zakordonskiy, I. O. Patsay, N. V. Len', O. A. Vyviurska // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2013. – V. 167. – P. 155-161.
192. Vasylechko V. O. A solid-phase extraction method using Transcarpathian clinoptilolite for preconcentration of trace amounts of terbium in water samples / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, V. P. Zakordonskiy, O. A. Vyviurska, A. V. Pashuk // *Chem. Central J.* – 2015. – V. 9:45. 7 p.
193. Vyviurska O. Use of Na-modified clinoptilolite for the removal of terbium ions / O. Vyviurska, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, Ya. Kalychak, V. Zakordonskiy // *Chem. Met. Alloys.* – 2012. – V. 5. – P. 136-141.
194. Василечко В. Адсорбція Tb(III) на кислотно модифікованому закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, О. Вив'юрська, Г. Гришук, Я. Каличак // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2010. – Вип. 51. – С. 151-160.
195. Василечко В. Адсорбція Європію на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Дерев'янко, Я. Скоробагатий, О. Тимошук // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2008. – Вип. 49. – С. 170-179.
196. Василечко В. Кисотно модифікований закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей Eu(III) / В. Василечко, Г. Гришук, О. Нижник, Я. Каличак // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2015. – Вип. 56. – С. 192-202
197. Василечко В. Сорбція Sc(III) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Х. Корпало, Г. Гришук // *Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім.* – 2014. – Вип. 57. – С. 232-241.
198. Vasylechko V.O. Acid-modified clinoptilolite – effective sorbent of Sc(III) from aqueous solutions / V. O. Vasylechko, Ch. B. Korpalo, G. V. Gryshchouk // *Solid State Phenomena.* – 2015. – V. 230. – P. 8-13.
199. Василечко В. О. Концентрування та визначення Церію з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. О. Василечко, Г. В. Гришук,

- А. М. Мельник, Я. М. Каличак // Наук. зап. НаУКМА. Хімічні науки і технології. – 2011. – Т. 118. – С. 10-16.
200. Василечко В. Концентрування Sm(III) на закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Грищук, М. Вітер, Я. Каличак // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2016. – Вип. 57. – С. 232-241.
201. Mohammadi S. Simultaneous separation-preconcentration and determination of trace amounts of mercury and cadmium in fruits, vegetables and biological samples / S. Mohammadi, Z. R. Roohparvar, M. A. Taher // J. Anal. Chem. – 2016. – V. 71. – P. 42-49.
202. Shamspur T. Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron(III) after preconcentration on to modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(2',4'-dimethoxyphenyl)) salicylaldehyde by column method / T. Shamspur, I. Sheikhshoae, M. H. Mashhadizadeh // J. Anal. At. Spectrom. – 2005. – V. 78. – P. 476-478.
203. Faghihian H. A novel solid-phase extraction method for separation and preconcentration of zirconium / H. Faghihian, M. Kabiri-Tadi // Microchim. Acta – 2010. – V. 168. – P. 147-152.
204. Cirić S. Dispersive micro-solid phase extraction of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons from water by using thermally treated clinoptilolite, and their quantification by GC-MS / S. Cirić, V. Mitić, S. Jovanović, M. Ilić, J. Nikolić, G. Stojanović, V. Stankov Jovanović // Microchim. Acta – 2018. – V. 185:556.
205. Al-Degs Y. S. Simultaneous determination of five commercial cationic dyes in stream waters using diatomite solid-phase extraction and multivariate calibration / Y. S. Al-Degs, A. J. Sweileh // Arabian J. Chem. – 2012. – V. 5. – P. 219-224.
206. Hill K. M. Preparation of ion exchange films for solid-phase spectrophotometry and solid-phase fluorimetry / K. M. Hill, K. W. Street, S. P. Tanner, W. H. Philipp // Anal. Lett. – 2000. – V. 33. – P. 2779-2792.
207. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials / K. Binnemans // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. – P. 4283-4374.

208. Didukh-Shadrina S. L. Solid-phase extraction and fluorimetric determination of Zn(II) in natural water using novel adsorbent based on silica modified with polyhexamethylene guanidine and Ferron / S. L. Didukh-Shadrina, O. V. Buyko, V. N. Losev // *Int. J. Environ. An. Ch.* – 2019. – P. 1-13.
209. 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.
210. Vasylechko V. O. Sorption-luminescence method for determination of terbium using Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, V. P. Zakordonskiy, L. O. Vasylechko, M. Schmidt, I. M. Leshchack, Ya. M. Kalychak, S. R. Bagday // *Talanta* – 2017. – V. 174. – P. 486-492.
211. Василечко В. О., Грищук Г. В., Каличак Я. М., Волошиновський А. С., Вістовський В. В. Спосіб люмінесцентного визначення тербію. Патент України на корисну модель № 74229. 25.10.2012. Бюл. № 20.
212. Vasylechko V. O. Sorption-luminescence method for determination of europium using acid-modified clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk, Ya. M. Kalychak, L. O. Vasylechko, A. S. Voloshinovskii, V. V. Vistovsky, A. M. Tupys // *Appl. Nanosci.* – 2019. – V. 9. – P. 1145-1153.
213. Русакова Н. В. Развитие подходов к проблеме увеличения эффективности люминесценции лантанидов в комплексных соединениях с органическими лигандами / Н. В. Русакова // *Вісник ОНУ.* – 2009. – Т. 14. – С. 5-22.
214. Топилова З.М. Люминесцентные свойства сорбатов комплексов европия(III) на фосфате циркония / З.М. Топилова, С. Б. Мешкова, Н. А. Назаренко, В. П. Антонович, А. В. Литвиненко // *Журн. неорг. химии.* – 2003. – Т. 48. – № 10. – С. 1692-1695.
215. Мешкова С. Б. Повышение селективности люминесцентного определения европия(III) при использовании твердой подложки – фосфата циркония / С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, Н. А. Назаренко, А. В. Литвиненко, Н. П. Ефрюшина // *Журн. аналит.хим.* – 2004. – Т. 59. – С. 280-284.

216. Usha Gangan T.V. Visible-light excitable highly luminescent molecular plastic materials derived from Eu^{3+} -biphenyl based β -diketonate ternary complex and poly(methylmethacrylate) / T. V. Usha Gangan, S. Sreenadh, M. L. P. Reddy // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2016. – V. 328. – P. 171-181.
217. Wang Y. Thermally stable luminescent lanthanide complexes in zeolite L / Y. Wang, H. Li, L. Gua, Q. Gan, Y. Li, G. Calzaferri // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – V. 121. – P. 1-6.
218. Романовская Г. И. Фосфорометрическое определение полициклических ароматических углеродов при комнатной температуре в матрице клиноптилолита в волокне / Г. И. Романовская, М. В. Королева, В. А. Никашина, Б. К. Зуев // Журн. анал. хим. – 2002. – Т. 57. – №9 – С. 948-951.
219. Li H. Luminescent materials of lanthanoid complexes hosted in zeolites / H. Li, P. Li // Chem. Commun. – 2018. – V. 54. – P. 13884-13893.
220. Wang Y. Luminescence materials of zeolite functionalized with lanthanides / Y. Wang, H. Li // Cryst. Eng. Commun. – 2014. – V. 16. – P. 9764-9778.
221. Dmitrienko S. G. Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous samples using polyurethane foams in connection with solid-matrix spectrofluorimetry / S. G. Dmitrienko, E. Ya. Gurariy, R. E. Nosov, A. Yu. Zolotov // Anal. Lett. – 2001. – V. 34. – P. 425-438.
222. Бельтюкова С. В. Сорбционно-люминесцентное определение морина в растительном сырье / С. В. Бельтюкова, А. А. Бычкова // Вісник ОНУ. – 2008. – Т. 13. – С. 91-97.
223. Dyachuk O. A. Adsorption preconcentration in the luminescence determination of polycyclic aromatic hydrocarbons / O. A. Dyachuk, T. I. Gubina, G. V. Melnikov // J. Anal. Chem. – 2009. – V. 64. – № 1. – P. 3-7.
224. Тарасевич Ю. И. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений / Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков, В. Ж. Пенчов // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13. – №2. – С. 132-140.

- 225.Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
- 226.Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – М.: Атомиздат, 1974. – 192 с.
- 227.Baes C.F. The hydrolysis of cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. – New York; London; Sydney; Toronto, 1986. – 489 p.
- 228.Ушеренко Л. Н. Изучение гидролиза ионов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория в воде и водно-этанольных смесях / Л. Н. Ушеренко, Н.А. Скорик // Журн. неорг. хим. – 1972. – Т. 17. – № 11. – С. 2918-2921.
- 229.Rizkalla E. N., Choppin G. R. in: K. A. Gshneider, Jr. and L. Eyring (Eds.) Hydration and hydrolysis of lanthanides. Handbook of physics and chemistry of rare earth. Elsevier. Amsterdam, 1991. – V. 15. – P. 393-442.
- 230.Rönnback P. Comparison of the behavior of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden / P. Rönnback, M. Åström, J.-P. Gustafsson // Appl. Geochem. – 2008. – V. 23. – P. 1862-1880.
- 231.Stashkiv O. Solid phase extraction of trace amounts of praseodymium using Transcarpathian clinoptilolite / O. Stashkiv, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, I. Patsay // Colloids and Interfaces. – 2019. – V. 3. – Issue 1:27.
- 232.Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, O.D. Stashkiv, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – V. 133, No 4. – P. 794-797.
- 233.Сташків О. Концентрування Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті / О. Сташків, В. Василечко, І. Пацай, Г. Гришук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2018. – Вип. 59. Ч. 1. – С. 196–209.
- 234.Сташків О. Концентрування та визначення Yb(III) з використанням закарпатського клиноптилоліту / О. Сташків, В. Василечко, І. Пацай, Г. Гришук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019. – Вип. 60. Ч. 1. – С.179-190.

235. Stashkiv O. Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite / O. Stashkiv, V. Vasylechko, G. Gryshchouk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. – 2019. – No. 6. – P. 197-204.
236. Hunger J. Adsorption structures of water in NaX studied by DRIFT spectroscopy and neutron powder diffraction / J. Hunger, I. A. Beta, H. Böhlig, C. Ling, H. Jobic, B. Hunger // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V. 110. – P. 342-353.
237. Грег С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
238. Hazenkamp M. F. Hydrated rare-earth-metal ion-exchanged zeolite A: Characterization by luminescence spectroscopy. Part 1. – The Gd^{3+} ion / M. F. Hazenkamp, A. M. H. Van der Veen, G. Blasse // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88 (1). – P. 133-140.
239. Tomazović B. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 1 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić // *Zeolites*. – 1996. – V. 16. – P. 301-308.
240. Tomazović B., Čeranić T., Sijarić G. The properties of the NH_4 -clinoptilolite. Part 2 / B. Tomazović, T. Čeranić, G. Sijarić // *Zeolites*. – 1996. – V. 16. – P. 309-312.
241. Полуэктов Н. С. Возбуждение люминесценции иона иттербия(III) путем внутримолекулярного переноса энергии / Н. С. Полуэктов, С. Б. Мешкова, Ю. В. Коровин // *Докл. АН СССР*. – 1983. – Т. 273. – №6. – С. 1422-1424.
242. Мешкова С. Б. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений / С. Б. Мешкова, А. В. Кирияк, З. М. Топилова, С. М. Левшов // *Вісн. Харків. ун-ту. Сер. хім.* – 2008. – Вип. 16(39), №820. – С. 59-75.
243. Woźnicka E. Synthesis, characterization and antibacterial studies of Tm(III), Yb(III) and Lu(III) complexes of morin / E. Woźnicka, L. Zapała, E. Pieniążek, M. Kosińska, E. Ciszewicz, K. Lecka-Szlachta, J. Pusz, U. Maciołek, J. Dronka // *J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 70(8). – P. 1451-1463.
244. Сташків О. Д. Люмінесцентні властивості композиції «кліноптилоліт- $Yb(III)$ -ПАН» / О. Д. Сташків, В. О. Василечко, Р. В. Гамерник // *Матер. IV Всеукр.*

наук. конф. «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро, 2020. – С. 112.

245. Ersoy B. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes / B. Ersoy, M. S. Çelik // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2002. – V. 55. – P. 305-312.
246. Stashkiv O. Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite / O. Stashkiv, V. Vasylechko, R. Gamernyk, G. Gryshchouk, A. Zelinskiy // 36. тез допов. XII Міжнар. конф. ICEROM-12 – Кам'янець-Подільський, 2020. – С. 153.

ДОДАТОК

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Vasylechko V.O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko, E.T. Stechynska, **O.D. Stashkiv**, G.V. Gryshchouk, I.O. Patsay // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – V. 133, No 4. – P. 794–797. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно гадолінію, участь у формулюванні основних положень та висновків)*
2. **Сташків О.** Концентрування Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай, Г. Грищук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2018. – Вип. 59. Ч. 1. – С. 196–209. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно гадолінію, розробка методик концентрування та визначення гадолінію, участь у формулюванні основних положень та висновків).*
3. **Stashkiv O.** Solid phase extraction of trace amounts of praseodymium using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk, I. Patsay // Colloids and Interfaces. – 2019. – V. 3. – Issue 1:27. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно празеодиму, розробка методик концентрування та визначення празеодиму, участь у формулюванні основних положень та висновків)*
4. **Сташків О.** Концентрування та визначення Yb(III) з використанням закарпатського клиноптилоліту / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай, Г. Грищук // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2019. – Вип. 60. Ч. 1. – С.179–190. *(Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно ітербію,*

розробка методик концентрування та визначення ітербію, участь у формулюванні основних положень та висновків)

5. **Stashkiv O.** Sorption of gadolinium on acid-modified clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, G. Gryshchouk // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2019. – No. 6. – P. 197-204. (*Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей кислотного модифікованого клиноптилоліту стосовно гадолінію, розробка методик концентрування та визначення гадолінію, участь у формулюванні основних положень та висновків*).

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

6. Vasylechko V. O. Sorption of neodymium and gadolinium on Transcarpathian clinoptilolite / V. O. Vasylechko, E. T. Stechynska, **O. D. Stashkiv**, G. V. Gryshchouk, I. O. Patsay // Book of Abs. Int. Conf. Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications – Lviv, 2017. – P. 257. (*стендова доповідь*)
7. **Сташків О.** Сорбція слідових кількостей Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко, І. Пацай. // Зб. наук. праць XVI наук. конф. «Львівські хімічні читання–2017» – Львів, 2017. – С. А24. (*стендова доповідь*)
8. **Сташків О.** Сорбція Pr(III) на закарпатському клиноптилоліті / **О. Сташків**, В. Василечко // Матеріали II Всеукр. наук. конф. «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів – Дніпро, 2018. – С. 42. (*заочна участь*)
9. **Stashkiv O. D.** Preconcentration of praseodymium from aqueous solution by Transcarpathian clinoptilolite / **O. D. Stashkiv**, V. O. Vasylechko, G. V. Gryshchouk // Coll. Abs. XVI Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. – Lublin, 2018. – P. 150. (*стендова доповідь*)

10. **Сташків О. Д.** Концентрування Yb(III) з водних розчинів на закарпатському клиноптилоліті / **О. Д. Сташків**, В. О. Василечко // Тези допов. Київської конф. з аналітичної хімії «Сучасні тенденції – 2018». – Київ, 2018. – С. 17. (*стендова доповідь*)
11. **Сташків О.** Концентрування Gd(III) на Н-формі закарпатського клиноптилоліту / **О. Сташків**, В. Василечко // Зб. наук. праць XVII Наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2019». – Львів, 2019. – С. У45. (*усна доповідь*)
12. **Сташків О. Д.** Люмінесцентні властивості композиції «клиноптилоліт-Yb(III)-ПАН» / **О. Д. Сташків**, В. О. Василечко, Р. В. Гамерник // Матер. IV Всеукр. наук. конф. «Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів». – Дніпро, 2020. – С. 112. (*заочна участь*)
13. **Stashkiv O.** Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiv**, V. Vasylechko, R. Gamernyk, G. Gryshchouk, A. Zelinskiy // Зб. тез допов. XII Міжнар. конф. ICEROM-12 – Кам'янець-Подільський, 2020. – С. 153. (*стендова доповідь*)