

## КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ЦЕРІЮ З ВИКОРИСТАННЯМ ЗАКАРПАТСЬКОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ<sup>1\*</sup>

Вивчено сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно іонів Се(III) у динамічних умовах. За оптимальних умов сорбційна ємність клиноптилоліту стосовно Се(III) становить 6350 мкг/г. Найкращими десорбентами Се(III) є 6 М розчин HCl та 1 М розчин NaCl, підкислений розчином HCl до рН 4. Ці десорбенти забезпечують 95–100 % вилучення Се(III). Виявлено, що зразки Се(III)-клиноптилоліт є ефективними люмінофорами. Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Се(III) з водних розчинів із подальшим фотометричним аналізом концентрату.

**Ключові слова:** сорбція, клиноптилоліт, концентрування, десорбція, люмінесценція, церій (III).

### Вступ

Лантаноїди – особлива група дуже подібних між собою важкороздільних рідкісних елементів. Для виявлення та кількісного визначення лантаноїдів немає достатньої кількості високочутливих селективних методів аналізу.

Здебільшого методи визначення рідкісноземельних елементів (РЗЕ) потребують попередньої підготовки зразків, яка, зокрема, включає розділення, концентрування та вилучення цих елементів. Для аналітичних цілей, коли необхідно розділяти мікрограмові кількості РЗЕ, найефективнішими і найекспреснішими виявились методики іонообмінної та екстракційної хроматографії [1, 2]. Існує також проблема вилучення рідкісних металів із технологічних розчинів. Одним із шляхів розв'язання цих аналітичних та технологічних проблем є пошук та дослідження ефективних селективних сорбентів РЗЕ.

Церій є найпоширенішим металом серед лантаноїдів. Його вміст у земній корі становить  $6,8 \cdot 10^{-3}$  % [3]. Основними мінералами церію є монацит – [(Ce, La, ...)PO<sub>4</sub>] і бастнезит – [(Ce, La, ...)CO<sub>3</sub>F]. Серед радіоактивних ізотопів, які утворюються під час поділу U –235, є ізотоп Се–144. Тому цей ізотоп церію може бути наявний в контурних водах енергоблоків АЕС.

Описано метод відділення мікрокомпонентів РЗЕ (Ce, Eu, Dy, Tm, Sm, Tb, Er, Ho, Pr, Gd) з розчинів урану алюміній оксидом на маленьких колонках. Сконцентровані РЗЕ десорбують 1 М розчином HCl або 1 М розчином HClO<sub>4</sub> [4]. Оскільки алюміній оксид є гідрофільним, то його застосування для сорбції мікрокомпонентів РЗЕ з водних розчинів обмежений [5].

Запропоновано спосіб [6] вилучення РЗЕ з розчинів поліметилметакрилатом при рН 5,5–7,0. Вилученню не заважають 100–1000-кратні кількості Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>. Ступінь вилучення РЗЕ – 99,18 % у присутності 160 мкг іонів, що заважають. М. М. Басаргін із співавт. [7] розробили метод концентрування Се(IV) полімерним хелатним сорбентом полі {4-[1-азо-3-арсоно-4-(N,N-дикарбоксиметил)амінофеніл]стиролом}. Сорбційна ємність такого сорбенту становить 10 мг церію на 1 г сорбенту. Ступінь вилучення Се(IV) з кислих розчинів (рН 0,6–1,0) – 95 %. Десорбцію Се(IV) здійснюють розчином 1,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Запропоновано методику концентрування Се(III) методом твердофазової екстракції у вигляді іонно-асоціативних комплексів у системі дициклогексил-18-краун-6-додецилсульфонату натрію [8]. Іони Се(III) найефективніше сорбуються зі слабкокислотних розчинів із рН 5. Ступінь вилучення Се(III) становить 98 %. Проте на ступінь вилучення Се(III) сильно впливають іони Na<sup>+</sup>. Як десорбенти Се використовують 3 М розчини HCl і HNO<sub>3</sub>.

Відомі праці [9–12] з вивчення композиції Се-синтетичний цеоліт. При цьому були використані цеоліти типу А, X та P. Цеоліт P запропоновано для очищення радіоактивних відходів від Се(III) [12]. Проте з метою концентрування слідових кількостей церію синтетичні цеоліти не використовуються.

Природні цеоліти є ефективними сорбентами багатьох важких металів з водних розчинів. Проте сорбційні властивості цих природних алюмосилікатів у водних розчинах лантаноїдів є малодослідженими. Відомі праці, у яких описані результати досліджень адсорбції La(III) на шабазиті [13, 14], клиноптилоліті [15], морденіті [16] та La(III), Nd(III) і Er(III) на гейландиті [17–19]. У науковій літературі є дані про сорбційні властивості іранського [12] та болгарського (східні

<sup>1\*</sup> Попередні результати цієї праці було вперше опубліковано в матеріалах XXI Українського наукового семінару «Мембранні і сорбційні процеси та технології» (Київ, 10–11 березня 2011 р.)

Родопи) [20] клиноптилолітів стосовно Се(III). Цей природний сорбент використовували для дезактивації стічних вод, які містили ізотоп  $^{144}\text{Ce}$ . Детально вивчені сорбційні властивості природного закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Еу(III). На основі цих досліджень запропоновано метод концентрування Еу(III) з водних розчинів [21]. На основі композиції Тб–закарпатський клиноптилоліт запропоновано метод люмінесцентного визначення нанограмів кількостей Тербію в присутності інших РЗЕ [22]. Проте дослідження сорбційних властивостей природних цеолітів для використання в підготовці проб під час хімічного аналізу вод на вміст Се(III) не проводилось.

Мета цієї праці – вивчити сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту стосовно слідових кількостей Се(III) у водних розчинах і дослідити можливість використання цього природного алюмосилікату як сорбенту в методі твердофазової екстракції.

### Експериментальна частина

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

Використовували реактиви марок особливо чисті (о. с. ч.), хімічно чисті (х. ч.) і чисті для аналізу (ч. д. а.). Розчин 0,05 % сульфарсазену готували на 0,05 М розчині  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , всі інші розчини реагентів – на бідистилаті. Стандартний розчин Се(III) з  $T(\text{Ce}^{3+}) = 1 \text{ мг/мл}$  готували розчиненням наважки солі  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  у бідистилаті з додаванням 2 мл  $\text{HNO}_3$  конц. і подальшим розведенням розчину бідистильованою водою в мірній колбі об'ємом 1000 мл. Вміст церію (III) в розчині контролювали комплексометричним титруванням, згідно з [25].

Сорбційні властивості клиноптилоліту вивчали в динамічних умовах у режимі твердофазової екстракції. За допомогою перистальтичного насоса НП–1М розчин Се(III) пропускали зі швидкістю 5 мл/хв через патрон для концентрування, наповнений сорбентом. Використовували клиноптилоліт з діаметром гранул 0,200–0,315 мм. Метод дослідження в динамічних умовах детально описаний у [26]. Момент проскакування Се(III) фіксували фотометрично, використовуючи реакцію утворення оранжевого комплексу церію (III) із сульфарсазенном. Ця методика

дає можливість визначати слідові кількості Се(III) в присутності 1000-кратних кількостей іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і 1500-кратних кількостей іонів  $\text{Mg}^{2+}$ . Висока чутливість (100 нг/мл) та експресність цієї методики дали змогу визначати момент проскакування Се(III) візуально і/або за допомогою фотометра КФК–2 при  $\lambda = 540 \text{ нм}$ .

Процеси десорбції іонів Се(III) вивчали в динамічних умовах. Для цього через патрон із сорбентом, який містив сорбовані іони Се(III), пропускали 15 мл розчину десорбенту зі швидкістю 1 мл/хв, патрон промивали 10 мл бідистильованої води. Елюат і промивну воду переносили в мірну колбу ( $V = 25 \text{ мл}$ ) і бідистильованою водою доводили об'єм розчину до мітки.

Оскільки ефективними десорбентами Се(III) з клиноптилоліту є розчини мінеральних кислот або підкислений розчин  $\text{NaCl}$ , то розчини одержані під час десорбції Се(III) містять значно більші концентрації металів, які входять до складу сорбенту, ніж матричні розчини, одержані під час сорбції Се(III) на клиноптилоліті. Саме тому селективність фотометричного визначення Се(III) з сульфарсазенном виявилась недостатньою при аналізі фільтратів, отриманих під час десорбції Се(III). З огляду на це, для визначення вмісту десорбованого Се(III) в розчині ми використали фотометричну методику на основі арсеназо III [27, 28], яка хоча і поступається за чутливістю, проте є селективнішою, ніж методика з використанням сульфарсазену. З метою усунення негативного впливу  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  ми в систему додатково вводили аскорбінову та сульфосаліцилову кислоти, трилон Б та сегнетову сіль.

### Методика визначення іонів Се(III) з арсеназо III

До досліджуваного розчину ( $\text{pH} \sim 1$ ) додають 3 мл свіжоприготовленого 1 % розчину аскорбінової кислоти, 4 мл 5 % розчину сульфосаліцилової кислоти, 5 мл 0,2 н розчину трилону Б, 3 мл 5 % розчину сегнетової солі. Через 2 хв вносять 1 мл форміатного буферного розчину з  $\text{pH} 3,5$ , 4 мл 0,05 % розчину арсеназо III, розбавляють бідистильованою водою до  $\sim 40 \text{ мл}$ , перемішують і з допомогою  $\sim 0,1 \text{ н}$  розчину  $\text{NaOH}$  встановлюють  $\text{pH} 2,6 \pm 0,1$ . Переносять розчин у мірну колбу об'ємом 50,0 мл, доводять бідистильованою водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину за допомогою фотометра КФК–2 при  $\lambda = 650 \text{ нм}$ . Як розчин порівняння використовують розчин, що містить всі компоненти, окрім Се(III) (розчин холостого досліду). Для побудови градуального графіка замість досліджуваного розчину наливають певний об'єм стандартного розчину Се(III) з розрахунку, щоб концентрації Се(III)

в кінцевому розчині становили 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0 мкг/мл.

Процеси сорбції та десорбції вивчали при температурі  $20 \pm 1$  °С.

Сорбент для концентрувального патрону готували так: природний закарпатський клиноптилоліт розмелювали на кульовому млині, відбирали фракцію сорбенту з діаметром зерен 0,200–0,315 мм, відмивали дистильованою водою та висушували за кімнатної температури до повітряно-сухого стану. Для приготування концентрувальних патронів використовували наважку підготовленого сорбенту масою 0,6 г. Зразки клиноптилоліту прожарювали при відповідній температурі впродовж 2,5 год у сушильній шафі WSU 200 (Німеччина) та муфельній печі SNOL 7,2/1100 (Литва). Охолоджували зразки цеоліту в ексикаторі.

Спектри, та інтенсивність люмінесценції композицій Се-клиноптилоліт одержували і вимірювали на спектрофлуориметричній установці на базі монохроматора МДР-12 (ЛОМО, Росія).

### Результати та їх обговорення

Установлено, що сорбційна ємність закарпатського клиноптилоліту суттєво підвищується при зменшенні концентрації іонів Се(III) в розчині (табл. 1). Раніше [21] аналогічна залежність була виявлена для іонів Еу(III). Можливо, різна сорбційна здатність клиноптилоліту стосовно низьких і високих концентрацій іонів Ln(III) пов'язана з різною можливістю утворювати аквагідроксокомплекси при низьких і високих концентраціях. Цікавим є те, що американські вчені [14], досліджуючи сорбційні властивості природного шабазиту, також встановили збільшення обмінної швидкості цеолітового комплексу при зменшенні концентрації іонів La(III) у розчині. На їхню думку, це пов'язано з олігомеризацією La(III), зокрема, утворенням поліядерних катіонних гідроксокомплексів, таких як  $\text{La}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{La}_3(\text{OH})_5^{4+}$ ,  $\text{La}_5(\text{OH})_9^{6+}$  при збільшенні концентрації La(III) в розчині. Оскільки розміри поліядерних гідроксокомплексів є більшими порівняно з розмірами звичайних гідроксокомплексів, то доступ їх в пори цеоліту утруднюється. Відомо [29], що для Се(III) характерним є утворення поліядерних катіонних гідроксокомплексів  $\text{Ce}_2(\text{OH})_2^{4+}$  та  $\text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+}$ .

Таблиця 1. Сорбційна ємність природної форми клиноптилоліту (непрожареного) залежно від концентрації солі Се(III); рН 6,3

Концентрація Се(III), мкг/мл	Сорбційна ємність, мкг/г
0,5	2585
2,5	1710
5,0	1420

Вивчена сорбція церію (III) на клиноптилоліті залежно від кислотності середовища (рис. 1). Потрібне значення рН розчинів солі церію (III) створювали, додаючи розведені розчини NaOH або  $\text{HNO}_3$ . На кривій цієї залежності спостерігається чіткий максимум при рН 7,8. Відомо [21, 23, 30], що в закарпатського клиноптилоліту сорбційно-активними центрами стосовно іонів важких металів є переважно ОН-групи. На нашу думку, характер процесу сорбції церію обумовлений як особливостями хімії поверхні цеоліту, так і формами знаходження самого Се(III) у водних розчинах при різних рН. При низьких значеннях рН дисоціація гідроксильних груп на поверхні зерен мінералу, у першу чергу відповідальних за сорбцію важких металів з розчинів, майже повністю пригнічена, що визначає низьке значення сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно іонів Се(III), також відбувається конкуруюча реакція іонного обміну на протони. При підвищенні рН дисоціація поверхневих ОН-груп зростає, одночасно збільшується величина сорбції, змінюється форма існування Се(III) у розчині. Поряд із зменшенням вмісту катіонних форм аквакомплексів  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  спостерігається збільшення катіонних аквагідроксокомплексів  $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ,  $[\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ .

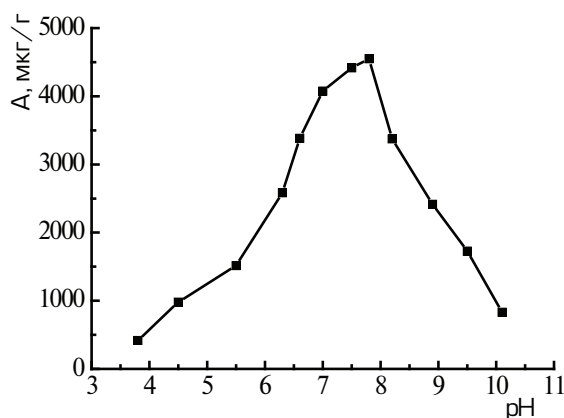
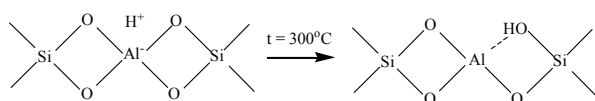


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності (А) природної форми клиноптилоліту від рН розчину солі Се(III) ( $C_{\text{Се(III)}} = 0,5$  мкг/мл)

Проте, виходячи із констант рівноваги гідролізу Се(III) [29], можна стверджувати, що в оптимальних умовах сорбції (рН 7,8) слідові кількості Се(III) перебувають у розчині переважно у вигляді катіонного аквакомплексу  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$  та частково катіонних гідроксокомплексів  $[\text{Ce}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  і  $[\text{Ce}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7]^+$ . Тому, ймовірно, що закарпатський клиноптилоліт найефективніше сорбує катіонну форму аквакомплексу Се(III).

Сорбційні властивості закарпатського клиноптилоліту сильно залежать від його попередньої термічної обробки [21, 23, 30]. Промиті дистильованою водою зразки природного клиноптилоліту нагрівали за різних температур

упродовж 2,5 год і після охолодження в ексикаторі визначали їх сорбційну ємність стосовно іонів Се(III). Одержані результати представлені на рис. 2, з якого видно, що попереднє прожарювання природної форми клиноптилоліту до 200 °С призводить до значного зниження його сорбційної ємності стосовно Се(III). Згідно із [23], у цьому температурному проміжку відбувається видалення з клиноптилоліту фізично адсорбованої води. Відомо [31], що під час дегідратації цеолітів обмінні катіони зміщуються, а це впливає на переріз каналів. Можливо, таке блокування каналів призводить до послаблення сорбційних властивостей клиноптилоліту стосовно великих аква- та гідроксокомплексів Се(III). Недавні спільні дослідження німецьких, американських, австралійських та французьких вчених [32] виявили, що в гідратованому цеоліті молекули води з допомогою водневих зв'язків можуть утворювати циклічні гексамери, стабілізовані водневими зв'язками до оксигенових атомів цеолітного каркасу. Тому в такому стані молекули води не містять вільних ОН-груп. Зрозуміло, що такі циклічні гексамери перешкоджають сорбції великих катіонних аква- та гідроксокомплексів металів. При температурі  $\geq 200$  °С на початку десорбції лігандної води відбувається часткове руйнування водневих зв'язків, а отже, руйнування циклічного гексамеру, і тому з'являються вільні ОН-групи тієї частини води зруйнованого гексамеру, які ще залишаються зв'язаними з цеолітним каркасом [32]. Також у процесі дегідратації сильнополяризувальні катіони поляризують частину молекул води, створюється гідроксидний зв'язок із катіонами, а один протон утворює гідроксид (ОН) із одним з атомів кисню каркасу [31]. Автори [33] також показали, що при 300 °С відбувається часткове перетворення клиноптилоліту, під час якого збільшується кількість ОН-груп у структурі цеоліту за схемою:



Оскільки сорбційно-активними центрами закарпатського клиноптилоліту стосовно важких металів є переважно поверхневі ОН-групи, то, очевидно, припинення зменшення сорбційної ємності зразків цього цеоліту, прожарених у температурному інтервалі 200–400 °С, а також різке збільшення ефективності сорбції зразків клиноптилоліту, прожарених при 400–500 °С (рис. 2), пов'язане зі збільшенням поверхневих ОН-груп молекул води, а також поверхневих силанальних груп (Si–ОН). Зменшення сорбційних властивостей клиноптилоліту, прожареному при температурах  $> 500$  °С, на нашу думку, пояснюється процесами глибокого дегідроксилювання поверхні цеоліту та його аморфізації при цих температурах, що було показано в [30].

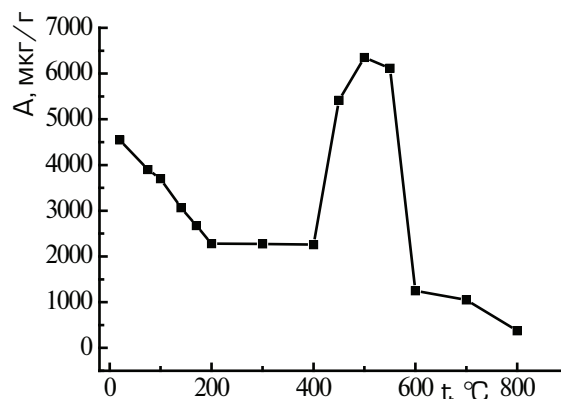


Рис. 2. Залежність сорбційної ємності (А) клиноптилоліту від температури попередньої обробки ( $C_{Ce(III)} = 0,5$  мкг/мл, рН 7,8)

Досліджено вплив поширених катіонів природних та стічних вод на концентрування церію (III) клиноптилолітом (табл. 2). Показано, що сорбція слідових кількостей Се(III) на цьому природному сорбенті відбувається на фоні основних макрокомпонентів вод. Зокрема, під час концентрування Се(III) допустимий кратний вміст таких поширених іонів у розчині ( $C_{\text{іона}}/C_{Ce(III)}$ ), як  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  коливається в межах 400–600. Однак це не впливає на значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Се(III).

Таблиця 2. Вплив сторонніх іонів на максимальну сорбційну ємність клиноптилоліту стосовно Се(III) ( $C_{Ce(III)} = 0,5$  мкг/мл)

Іон	Допустиме співвідношення $C_{\text{іона}}/C_{Ce(III)}$
$Na^+$	600
$K^+$	600
$NH_4^+$	100
$Mg^{2+}$	400
$Ca^{2+}$	400

Важливим етапом роботи був пошук ефективних десорбентів церію. З цією метою апробовані розчини мінеральних кислот ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ), солей лужних металів ( $NaCl$ ,  $KCl$ ) та суміш розчинів  $NaCl$  і  $HCl$ . Результати десорбції (табл. 3) свідчать, що найкращими десорбентами церію є 6 М розчин  $HCl$ , та 1 М розчин  $NaCl$ , підкислений розчином  $HCl$  до рН 4. З допомогою цих десорбентів можна десорбувати майже весь церій, сконцентрований на цеоліті.

Таблиця 3. Ефективність десорбції Се(III) з клиноптилоліту

Десорбент	Десорбція, %
7 М HNO <sub>3</sub>	80–85
6 М HCl	95–100
1 М KCl	55
1 М NaCl (підкислений розчином HCl до рН 4)	100

Отже, оптимальні умови сорбції церію (III) на закарпатському клиноптилоліті такі: температура попередньої термічної обробки цеоліту 500 °С; швидкість пропускання розчину Се(III) з концентрацією 0,5 мкг/мл крізь сорбент – 5 мл/хв; діаметр зерен цеоліту 0,200–0,315 мм; рН 7,8. Максимальна величина сорбційної ємності закарпатського клиноптилоліту в цих умовах стосовно Се(III) становить 6,35 мг/г (рис. 2), що є співмірним із сорбційною ємністю іранського [12] та болгарського [20] клиноптилолітів.

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

На основі одержаних даних запропоновано метод концентрування слідових кількостей Се(III) в режимі твердофазової екстракції під час фотометричного аналізу вод та технологічних розчинів. Оскільки закарпатський клиноптилоліт найефективніше сорбує Се(III) зі слабколужних розчинів (рН 7,8), то для забезпечення сталості рН, а отже, і поліпшення метрологічних характеристик концентрування, під час підготовки досліджуваних розчинів доцільно використовувати не розчин лугу, а буферний розчин. З огляду на це, досліджена можливість використання боратного буферного розчину під час концентрування слідових кількостей Се(III). Встановлено, що у разі додавання попередньо нейтралізованого до рН~4 розчину Се(III) боратного буферного розчину із рН 7,8, то в середовищі  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М цього буферного розчину значення максимальної сорбційної ємності клиноптилоліту стосовно Се(III) не змінюється. Окрім цього, використання буферного розчину забезпечує сталу іонну силу розчину, що, своєю чергою, мінімізує вплив різноманітних домішок на процес концентрування Се(III). Індиферентність боратного буферного розчину стосовно концентрування Се(III) на закарпатському клиноптилоліті дає принципову можливість використання цього цеоліту під час очищення та аналізу реакторних вод АЕС, які містять ізотопи Се-144 на фоні борної кислоти.

### Методика концентрування

Сорбент готують таким чином: зразок природного закарпатського клиноптилоліту подрібнюють на кульовому млині, відбирають фракцію цеоліту з діаметром гранул 0,200–0,315 мм, промивають дистильованою водою. Висушений при кімнатній температурі клиноптилоліт прожарюють у муфельній печі при 500°С упродовж 2,5 год. Охолоджують сорбент в ексікаторі. 0,5–2,0 л досліджуваної води, в якій концентрація Се(III) не повинна перевищувати 1,9 мкг/мл, 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~4, потім боратний буферний розчин з рН 7,8. Концентрація боратного буферного розчину в кінцевому об'ємі повинна становити  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М. Далі цей розчин з допомогою перистальтичного насоса пропускають через концентрувальний патрон, наповнений сорбентом масою 0,6 г, зі швидкістю 5 мл/хв. Після цього через патрон пропускають 50 мл бідистильованої води з такою самою швидкістю. Десорбцію Се(III) проводять так: 15 мл 1 М розчину NaCl, підкисленого розчином HCl до рН 4, пропускають через патрон зі швидкістю 1 мл/хв. До елюату додають 5 мл бідистильованої води, розчин перемішують і з допомогою ~1 М HCl встановлюють рН~1. Об'єм розчину в мірній колбі (25,0 мл) доводять бідистильованою водою до мітки і перемішують. Вміст Се(III) в розчині визначають фотометричним методом з арсеназо III, який детально описаний в розділі «Експериментальна частина».

Запропонований метод концентрування Се(III) апробовано під час аналізу модельного розчину, який за своїм складом був наближений до природних поверхневих вод. Результати аналізу зазначено в табл. 4.

Зразки Се(III)-клиноптилоліт виявились ефективними люмінофорами. Максимум на спектрі люмінесценції спостерігається при  $\lambda = 357$  нм (рис. 3). Такі люмінофори в майбутньому можуть бути використані для розробки люмінесцентного визначення церію після попереднього його концентрування з водних розчинів у режимі твердофазової екстракції на закарпатському клиноптилоліті. На основі цього природного цеоліту вже запропоновано селективна методика сорбційно-люмінесцентного визначення слідових кількостей тербію [22]. Необхідно зазначити, що зразки Се(III)-клиноптилоліт характеризуються дуже великим значенням інтегрального свічення (рис. 3), а це сприяє розробці високочутливого методу люмінесцентного визначення Се(III). За попередніми даними, на основі люмінесцентної

Таблиця 4. Результати аналізу модельного розчину\*, за складом наближеного до природних поверхневих вод (n = 3, P = 0,95)

Введено Се(III), мг/мл	Об'єм модельного розчину для концентрування Се(III), мл	Знайдено Се(III), мкг/мл			$\bar{X}$	S	$\frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				
100	1000	103	95	98	99	4,0	7,4	99 ± 7,4
50	2000	49	48	51	49	1,5	2,8	49 ± 2,8

\* Склад модельного розчину (мг/л): Na<sup>+</sup> – 75, K<sup>+</sup> – 15, Mg<sup>2+</sup> – 50, Ca<sup>2+</sup> – 50, Fe<sup>3+</sup> – 0,5, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 50, Cl<sup>-</sup> – 40, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 100.

композиції Се(III)-клинотилоліт можна буде визначати нанограмові кількості Се(III).

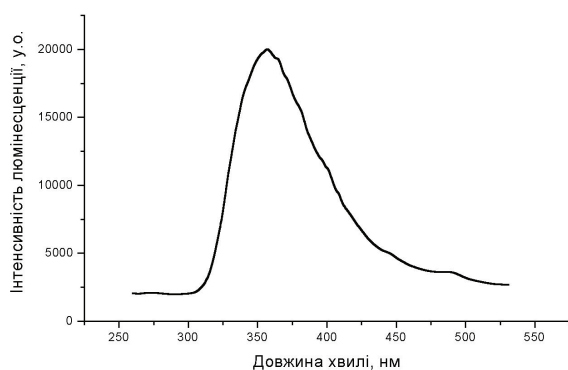


Рис. 3. Спектр люмінесценції композиту Се(III)-клинотилоліт ( $\lambda_{\text{зб.}} = 240$  нм,  $\omega(\text{Ce}) = 0,45$  %)

### Висновки

Досліджено сорбційні властивості закарпатського клинотилоліту стосовно слідових кількостей Се(III) в динамічних умовах. Оптимальні умови сорбції Се(III) такі: температура попередньої термічної обробки цеоліту – 500 °С; швидкість пропускання розчину Се(III) з концентра-

цією 0,5 мкг/мл крізь сорбент – 5 мл/хв; діаметр зерен цеоліту 0,200–0,315 мм; рН 7,8. Максимальна величина сорбційної ємності закарпатського клинотилоліту в цих умовах стосовно Се(III) становить 6,35 мг/г. Ефективними десорбентами церію є 6 М розчин HCl та 1 М розчин NaCl, підкислений розчином HCl до рН 4. З допомогою цих десорбентів можна десорбувати 95–100 % церію, сконцентрованого на цеоліті.

Здатність закарпатського клинотилоліту сорбувати як низькі, так і високі концентрації, його висока сорбційна ємність, наявність ефективних десорбентів дають підставу пропонувати цей поширений природний сорбент для вилучення іонів Се(III) з вод і технологічних розчинів, а також для концентрування іонів Се(III) на стадії підготовки вод до аналізу.

Запропоновано метод концентрування слідових кількостей Се(III) в режимі твердофазової екстракції під час фотометричного аналізу вод.

Виявлено, що зразки Се(III)-клинотилоліт є ефективними люмінофорами. Такі люмінесцентні композиції можуть бути основою для розробки високочутливої методики сорбційно-люмінесцентного визначення церію.

1. Физика и химия редкоземельных элементов. Справочник / [Под ред. К. Гшнайндера и Л. Айринга]. – М. : Металлургия, 1982. – 336 с.
2. Mac Carthy P. Water Analysis / P. Mac Carthy, R. W. Klusman, S. W. Cowling, J. A. Rice // Anal. Chem. – 1995. – Vol. 67. – P. 525R–582R.
3. Эмсли Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М. : Мир, 1993. – 256 с.
4. Cazotti R. J. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides onto an alumina column / R. J. Cazotti, A. Abrao // Publ. IEA. – 1973. – N 295. – 26 p.; РЖХим. – 1974. – 6Г135.
5. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. – М. : Химия, 1982. – 288 с.
6. А. с. 1599698 СССР. Способ извлечения редкоземельных элементов / С. Б. Мешкова, З. М. Топилова, Н. С. Полуэктов, Г. И. Герасименко. Опубл. 07.11.90. № 4162258 / 31–26.
7. Басаргин Н. Н. Определение U(VI), Th(IV) и Се(III, IV) в почве и иле после предварительного концентрирования полимерными хелатными сорбентами / Н. Н. Басаргин, О. В. Кичигин, Ю. Г. Розовский // Заводская лаборатория. – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 12–15.
8. Малофеева Г. И. Концентрирование радионуклидов цезия, церия, кобальта, висмута и свинца методом твердофазной экстракции / Г. И. Малофеева, О. М. Петрухин, Б. Я. Спиваков, Л. С. Рожкова // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 3. – С. 272–276.
9. Gładysz-Plaska A. Adsorption of lanthanides on mordenite from nitrate medium / A. Gładysz-Plaska, M. Majdan, S. Pikus // J. Colloid. Interf. Sci. – 2008. – Vol. 317. – P. 409–423.
10. Majdan M. Tetrad effect in the distribution constants of the lanthanides in their adsorption on the zeolite A / M. Majdan, A. Gładysz-Plaska, S. Pikus et al. // J. Mol. Struct. – 2004. – Vol. 702. – P. 95–102.
11. Rocha J. Microporous materials containing lanthanide metals / J. Rocha, L. D. Carlos // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2003. – Vol. 7. – P. 199–205.
12. Kazemian H. Iranian natural clinoptilolite and its synthetic Zeolite P for removal of cerium and thorium from nuclear wastewaters / H. Kazemian, H. Modarres, H. Ghasemi Mobtaker // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2003. – Vol. 3. – P. 551–556.
13. Barrer R. M. Exchange equilibria in crystals of Chabazite / R. M. Barrer, D. C. Sammon // J. Chem. Soc. – 1955. – Aug. – P. 2838–2849.
14. Cao G. Rare earth exchange in small pore Zeolites and its effect on their hydrothermal stability / G. Cao, M. J. Shah, W. A. Wachter // Book of Proceedings – Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 135 “Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21ST Century” [eds. F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine]. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – 8 p. (CD version).
15. Кожевникова Н. М. Получение модифицированных лантаном природных цеолитов – потенциальных стимуляторов регенерации живых тканей / Н. М. Кожевникова, И. О. Уба-

- шеев, Б. Б. Митыпов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 207–211.
16. Митыпов Б. Б. Сорбция ионов лантана (III) природным морденитсодержащим туфом / Б. Б. Митыпов, Э. Л. Зонхоева, Н. М. Кожевникова, Б. В. Пашинова // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 675–679.
  17. Wüst T. Partially dealuminated heulandite produced by acidic REEC13 solution : A chemical and single-crystal X-ray study / T. Wüst, J. Stolz, T. Armbruster // American Mineralogist. – 1999. – Vol. 84. – P. 1126–1134.
  18. Misaelides P. Interaction of granitic biotite with selected lanthanides and actinides / P. Misaelides, A. Godelitsas, S. Harisopoulos, I. Anousis // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2001. – Vol. 247, № 2. – P. 325–328.
  19. Godelitsas A. HEU-type zeolites modified by transition elements and lead / A. Godelitsas, T. Armbruster // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 61. – P. 3–24.
  20. Gradev G. D. A study of the sorption properties of natural calcium clinoptilolite by using radioactive indicators / G. D. Gradev, M. V. Milanov, Y. D. Prodanov, G. I. Stephanov // J. Radioanal. Chem. – 1978. – Vol. 45. – P. 103–114.
  21. Василечко В. Адсорбція Європію на закарпатському кліноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, М. Дерев'яно та ін. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2008. – № 49, Ч. 1. – С. 170–179.
  22. Патент України на корисну модель. Спосіб люмінесцентного визначення тербію / В. О. Василечко, Г. В. Гришук, Я. М. Калычак, А. С. Волошиновський – № 525771; опубл. 25.08.2010, Бюл. № 23.
  23. Vasylechko V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Cryshchouk, L. O. Lebedynets et al. // Adsorp. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 17, № 2. – P. 125–134.
  24. Тарасевич Ю. И. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений / Ю. И. Тарасевич, В. Е. Поляков, В. Ж. Пенчов и др. // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 2. – С. 132–140.
  25. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнт. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
  26. Vasylechko V. O. Adsorption of Copper on Transcarpathian Mordenite / V. O. Vasylechko, L. O. Lebedynets, G. V. Cryshchouk et al. // Adsorp. Sci. Technol. – 1996. – Vol. 14, № 5. – P. 267–277.
  27. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
  28. Горюшина В. Г. Фотометрическое определение редкоземельных элементов в рудах реагентом арсеназо III / В. Г. Горюшина, С. Б. Саввин, Е. В. Романова // Журн. аналит. химии. – 1963. – Т. 18, № 11. – С. 1340–1344.
  29. Rizkalla E. N. Hydration and hydrolysis of lanthanides / E. N. Rizkalla, G. R. Choppin // Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths, [eds. K. A. Gschneider Jr., L. Eyring]. – Amsterdam : Elsevier, 1991. – Vol. 15. – P. 393–443.
  30. Vasylechko V. O. Adsorption of Cadmium on acid-modified Transcarpathian Clinoptilolite / V. O. Vasylechko, G. V. Cryshchouk, Yu. V. Kuz'ma et al. // Micropor. Mesopor. Mater. – 2003. – Vol. 60. – P. 183–196.
  31. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты / Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. И. Киров, Л. Д. Филизова. – М.: Химия, 1985. – 284 с.
  32. Hunger J. Adsorption Structures of Water in NaX Studied by DRIFT Spectroscopy and Neutron Powder Diffraction / J. Hunger, I. A. Beta, H. Böhlig et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, N 1. – P. 342–353.
  33. Tomazović B. The properties of the NH<sub>4</sub> – clinoptilolite. Part I / V. Tomazović, T. T. Čeranić, G. Sijarić // Zeolites. – 1996. – Vol. 16. – P. 301–308.

V. Vasylechko, G. Cryshchouk, A. Mel'nyk, Ya. Kalychak

## PRE-CONCENTRATION AND DETERMINATION OF CERIUM USING TRANSCARPATHIAN CLINOPTILOLITE\*

*The sorption properties of Transcarpathian clinoptilolite towards Ce(III) ions under dynamic conditions have been investigated. The sorption capacity towards Ce(III) ions is 6350 µg/g at the optimum conditions. The best desorbents of Ce(III) are 6 M HCl and 1 M NaCl acidated to pH 4,0 by HCl. These desorbents provide 95–100 % extraction of Ce(III). Ce(III)-clinoptilolite samples showed to be effective luminophores. It has been proposed the method of Ce(III) trace amounts pre-concentration followed by further photometric analysis of concentrate.*

**Keywords:** sorption, clinoptilolite, concentration, desorption, luminescence, cerium (III).

\* First preliminary results of this work were presented at XXI Ukrainian scientific seminar "Membrane and sorption processes and technology" (Kyiv, 10–11 March, 2011).