

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 рН 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 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. 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 H-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 (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).

Встановлено оптимальні умови приготування люмінофорів на основі композицій «клинотилоліт-Yb(III)-ПАН» та «клинотилоліт-Yb(III)-морин». Одержані люмінофори проявляють ефективну люмінесценцію в ІЧ-області спектра. Показано, що інтенсивність люмінесценції люмінофору на основі композиції «клинотилоліт-Yb(III)-ПАН» є вищою, ніж на основі композиції «клинотилоліт-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 «клинотилоліт-Yb(III)-ПАН» є селективнішою та чутливішою, ніж методика на основі композиції «клинотилоліт-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, клинотилоліт, 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 H-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. **Stashkiy O.** Sorption-luminescence method for determination of ytterbium and morin using Transcarpathian clinoptilolite / **O. Stashkiy**, 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 particpance*).
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*).