

КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ГЕОЛОГИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР



Научный совет по методам
минералогических исследований

Ионообменно-атомно-абсорбцион-
ный метод

Инструкция N25

Ионообменная емкость цеолитсодержащих пород

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ПО СУММЕ ВЫТЕСНЕННЫХ ИЗ НЕЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ

ОТРАСЛЕВАЯ МЕТОДИКА

НОВОСИБИРСК 1993

РАЗРАБОТАНА Институтом минералогии и петрографии СО РАН

ИСПОЛНИТЕЛИ: В.И.Богданова, к.х.н., ведущий научный сотрудник
И.А.Белицкий, к.г.-м.н., ведущий научный сотрудник
Л.М.Предеина, ст.инженер
Г.И.Галай, инженер
И.В.Дробот, инженер

УТВЕРЖДЕНА БЮРО Научного совета по методам минералогических исследований при ВИМС 17 апр. 1991 г. (протокол N 50)

Председатель НСОММИ
Ученый секретарь

Г.А.Сидоренко
Н.Г.Беляевская

Инструкция разработана и аттестована в соответствии с ОСТом 41-08-205-81 "Управление качеством аналитической работы. Порядок и содержание работы по аттестации методик количественного анализа минерального сырья"

© Институт минералогии
и петрографии СО РАН,
1993

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

В настоящее время аттестованных методик определения ионообменной емкости цеолитсодержащих пород не имеется. Отсутствуют регламентированные допуски для классификации методики "Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов".

МЕТОДИКА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ПО СУММЕ ВЫТЕСНЕННЫХ ИЗ НЕЕ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ

Назначение и область применения

Методика предназначена для определения важнейшей минералогическо-технологической характеристики цеолитсодержащей породы (ЦП) - ионообменной емкости, которая в соответствии с условиями ионного обмена, описанными в данном руководстве, отвечает практически полной реализации ионообменной емкости клиноптилолит-гейландитовых пород, т.е. полной обменной емкости (ПОЕ). Методика позволяет производить необходимую сравнительную оценку ионообменных свойств ЦП на всех стадиях их освоения и практического применения и может входить в число обязательных тестов при оценке их качества.

В методике ПОЕ выражается в мг-экв суммы катионов (Na, K, Ca, Mg), извлеченных из 1 г ЦП в растворе при обмене на ион аммония.

Выбор иона аммония в качестве обменного катиона для определения ПОЕ ЦП связан со следующими его свойствами:

- устойчивостью ионной формы аммония в широком диапазоне кислотности, отсутствием способности к образованию комплексов и трудно-растворимых соединений;

- высокой степенью кристаллохимического сродства аммония к большинству цеолитов (валентность, ионный радиус и т.д.) и, соответственно, высокой селективностью его поглощения ЦП.

Об отсутствии дополнительных физико-химических процессов,

одновременных с ионным обменом катионов ЦП на аммоний, свидетельствует практическое совпадение величин ПОЕ, полученных по поглощенному аммонию ("Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммонию" [1]) и по суммарному количеству катионов (натрия, калия, кальция, магния), перешедших из ЦП в раствор в результате обмена на ион аммония ("Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов") (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение ПОЕ ЦП, полученных по NH_4^+ и по $\Sigma \text{kt}(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg})$,
для различных месторождений

Месторождение	ПОЕ $_{\text{NH}_4}$ [1]		ПОЕ $_{\Sigma \text{kt}}$		Δ , отн. %
	п	мг-экв/г	п	мг-экв/г	
Пегасское	48	1,99	30	2,01	-1,0
Шивыртуйское	41	1,77	36	1,83	-3,3
Холинское	39	1,54	30	1,52	+1,2
Хонгуруинское	5	1,87	5	1,88	-0,5
Чугуевское	4	1,36	4	1,41	-3,5

Примечание. п - число определений, Δ - отклонение ПОЕ $_{\text{NH}_4}$ от ПОЕ $_{\Sigma \text{kt}}$.

Ионообменная емкость (ОЕ) ЦП зависит от большого числа параметров (температуры, концентрации обменного катиона в растворе, количественного соотношения ЦП-раствор, размера фракции, времени контакта с рабочим раствором и т.д.). Различием условий обмена следует, прежде всего, объяснить тот факт, что приводимые в литературе данные о величине ионообменной емкости ЦП одного и того же месторождения [2,3], а также данные, полученные нами по разным методикам, отличались в 3-5 раз (табл.2).

До настоящего времени нет единой, утвержденной, метрологически обеспеченной методики определения ПОЕ ЦП, этим и вызвано создание данной методики.

Таблица 2

Сравнение ОЕ (мг-экв/г), полученных разными методиками

Месторождение	МЕТОДИКА		
	Челищева [2]	Шолленберга [4]	предлагаемая
	25 °С		95 °С
	0,25N NH ₄ Cl 5 мл m = 1 г, τ = 3	1N CH ₃ COONH ₄ 50 мл m = 0,2 г, τ = 4	1N NH ₄ Cl 50 мл m = 0,2 г, τ = 2
Пегасское	0,40	0,68	1,99
Шивыртуйское	0,61	1,01	1,77
Холинское	0,76	1,35	1,54
Хонгуруинское	1,08	1,83	1,98

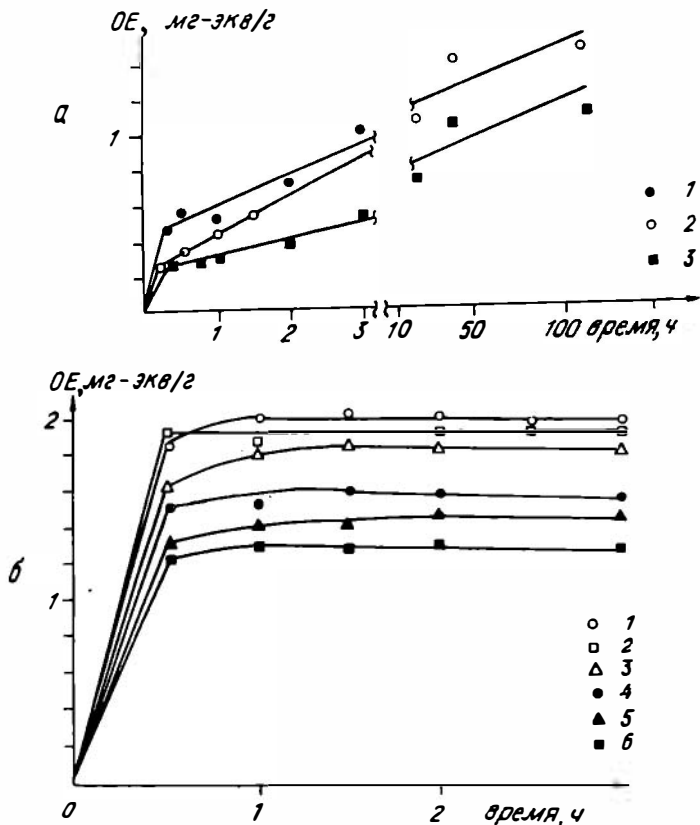
Примечание. m - навеска ЦП, τ - время контакта ЦП с раствором обменного катиона (в часах).

Полная ионообменная емкость является физико-химической характеристикой ЦП, не зависящей от условий ее определения.

Наша задача заключалась в разработке метрологически обеспеченной методики определения ионообменной емкости по сумме катионов (Na, K, Ca, Mg), переходящих из ЦП в раствор при обмене на ион аммония, которая в условиях эксперимента позволяла бы приблизиться к полной реализации ионообменной способности ЦП.

В связи со сказанным на базе имеющихся методик определения ОЕ почв и ОЕ ЦП [2-11] и экспериментальных данных, полученных при специальных исследованиях, были выбраны условия, позволяющие (при удобном для анализа времени - в течение 2-х часов) подойти к определению полной ионообменной емкости. Это подтверждается неизменностью значений ионообменной емкости: при уменьшении навески ЦП до 0,02 г, при увеличении концентрации раствора хлористого аммония до 2N, при изменении pH в диапазоне от 2 до 7 [12], при увеличении времени обмена до 3-5 часов (рис.1), а также неизменностью величин ПОЕ, полученных при одно- и многократной обработках ЦП 1N раствором соли аммония и совпадением величин ПОЕ, полученных по разным катионам: NH₄⁺, Cs⁺ и по Σ кт(Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺²).

Подтверждением практически полной реализации ионообменной способности ЦП является то, что экспериментальное значение ПОЕ приближается к теоретическому значению ПОЕ, рассчитанному по сумме



Р и с. 1. Изменение ОЕ ЦП разных месторождений в зависимости от условий обмена:

а - 1 г ЦП, 50 мл 0,25N NH_4Cl , $t - 25^\circ\text{C}$: 1 - Холинское, 2 - Пегасское, 3 - Чугуевское месторождения; б - 0,2 г ЦП, 50 мл 1N NH_4Cl , $t - 95^\circ\text{C}$: 1 - Пегасское, 2 - Хонгуруинское, 3 - Шивыртуйское, 4 - Холинское, 5 - Мухор-Талинское, 6 - Чугуевское месторождения.

катионов, входящих в состав ЦП согласно химическому анализу, с учетом содержания минералов, практически не участвующих в обмене (см.табл. 3,5 в работе [12]).

Ионообменная емкость ЦП обусловлена, прежде всего, ОЕ цеоли-

тов. Кроме того, вклад в нее могут вносить и другие способные к ионному обмену в этих условиях минералы, например, монтмориллонит.

Следует иметь в виду, что при наличии в ЦП монтмориллонита в растворе после ионного обмена могут появляться диспергированные частицы. Однако они не влияют на точность определения ПОЕ ЦП, так как (в отличие от методики определения ПОЕ ЦП по поглощенному аммоний [1], в которой аммоний определяют в осадке, промытом декантацией) в данной методике расчет ПОЕ ЦП проводят по количеству катионов, перешедших из ЦП в раствор, который и анализируется на содержание обменных катионов. Сами частицы породы не мешают, так как атомно-абсорбционное определение указанных элементов проводят в растворах, полученных после фильтрации через бумажные фильтры.

При расчете ПОЕ ЦП по суммарному количеству натрия, калия, кальция, магния, перешедших из ЦП в раствор, необходимо надежное их определение. Наиболее приемлемым методом для этого является метод атомно-абсорбционной спектроскопии [13].

Установлено, что на количественное определение каждого элемента в отдельности не влияет присутствие в растворе других обменных катионов в количествах, соответствующих изменчивости химического состава ЦП. Не влияет и присутствие алюминия до 0,05 мг/мл. Реально в анализируемых растворах алюминий практически отсутствует: его количество было меньше чем 0,01 мг/мл. Не изменяет атомно-абсорбционного сигнала и наличие NH_4Cl в растворе (используемого при ионном обмене) вплоть до 20 мг/мл. Согласно рекомендуемой методике такие содержания хлористого аммония не достигаются.

Для проверки правильности результатов определения Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} поступили следующим образом:

а) использовали прием "введено-найдено" и стандартные образцы СИ-3 и СГД-1А;

б) определяли кальций и магний (дополнительно к атомно-абсорбционному) комплексонометрическим методом [14];

в) косвенно определяли (дополнительно к непосредственному определению суммы вытесненных в раствор из ЦП обменных катионов) Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ по разности между суммарным количеством Na, K, Ca, Mg в исходной породе и оставшимся в ЦП после обмена.

Проверка показала, что существенных систематических погрешностей при определении этих элементов не обнаружено.

Сложнее выявить возможные систематические погрешности при оп-

ределении ПОЕ ЦП, обусловленные условиями обмена и операциями, проводимыми при этом. Это связано с тем, что отсутствуют утвержденные методики по определению ОЕ ЦП и стандартные образцы ЦП с известными значениями ОЕ, обычно используемые при проверке правильности результатов анализа. Это обстоятельство потребовало:

- изучить, как уже сообщалось выше, влияние различных факторов на определение ПОЕ ЦП для выявления и предотвращения возможных систематических погрешностей;

- выбрать оптимальные условия для наиболее быстрого достижения практически полного обмена ЦП-раствор;

- сравнить ПОЕ ЦП по аммоний [1] с ПОЕ ЦП, полученной по сумме катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}):

- определить NH_4^+ в исходных ЦП и в ЦП после извлечения из них (согласно рекомендуемой методике) поглощенного аммония с помощью двух независимых методов: спектрофотометрического (выполненного авторами) и газохроматографического (выполненного в ГЕОХИ РАН). Во всех случаях количество NH_4^+ не достигало 0,1 мг-экв/г.

Методика определения ПОЕ ЦП по количеству перешедших из ЦП в раствор катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) ограничена при наличии в цеолитсодержащей породе минералов, содержащих эти катионы и растворимых в условиях обмена. Так, при содержании кальцита, равном 6 %, завышение значения ПОЕ по сумме вытесненных катионов (по сравнению с ПОЕ по поглощенному аммоний) достигало 80 отн.%. С уменьшением кальцита погрешность определения ПОЕ понижается. Влияние кальцита и других растворимых в условиях обмена минералов, содержащихся в ЦП, тем сильнее, чем ниже значение ПОЕ. Так, при наличии кальцита <1-2 % завышение для ПОЕ 2-1,5 мг-экв/г составило 6 отн.%, а для ПОЕ <0,4 мг-экв/г достигало 25 отн.%.

На основании комплексного исследования физико-химических свойств ЦП, изучения влияния на ионный обмен и аналитическое определение катионов (Na, K, Ca, Mg) экспериментальных условий (величины навески ЦП, концентрации и объема раствора, температуры, времени обмена, состава и количества соответствующих цеолиту минералов) найдены условия для практически полной реализации ионообменной емкости клиноптилолит-гейландитовых пород.

Сущность методики

Методика основана на обмене катионами между цеолитсодержащей породой и раствором. Вытесненные ионом аммония из ЦП катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) определяют методом атомной абсорбции и по ним рассчитывают ПОЕ ЦП.

Приборы и вспомогательные устройства

1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр.
2. Весы аналитические с точностью взвешивания до десяти тысячного знака.
3. Водяная баня (см.рис.2).
4. Двухконфорочная электроплитка.

Посуда стеклянная

1. Колбы конические с притертой пробкой емкостью 200-300 мл.
2. Колбы конические без шлифа емкостью 100 мл.
3. Воронки диаметром 50 мм
4. Колбы мерные (ГОСТ 1770-74) емкостью 25, 50, 55 мл с двумя метками (50 и 55 мл), 100, 1000 и 2000 мл.
5. Пробирки градуированные емкостью 10 мл (ГОСТ 1770-74).
6. Пипетки разные (ГОСТ 20292-74).

Реактивы, растворы и материалы

1. Аммоний хлористый (NH_4Cl) чда (3773-72); осч 5-4 (ТУ-6-09-1312-76).
2. Калий хлористый (KCl) осч 5-4 (МРТУ 6-09-5080-68).
3. Натрий хлористый (NaCl) осч 6-7 (МРТУ-6-09-3658-74).
4. Лантан хлористый (LaCl_3) ч (МРТУ-6-09-3069-66).
5. Стронций хлористый ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) хч (МРТУ 6-09-3239-66).
6. Углекислый кальций (CaCO_3) чда для спектрального анализа.
7. Окись магния (MgO) (4526-75) без серы.

8. Стандартный образец (СГД-1Ф) горной породы "ГАББРО-экссекситовое" N-521-74 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел "Стандартные образцы").

9. Стандартный образец СИ-3, полевой шпат, содержащий доломит N 31-92-85 по Государственному реестру мер и измерительных приборов СССР (раздел "Стандартные образцы").

10. Дистиллированная вода.

11. Бумажные фильтры.

Растворы для атомно-абсорбционного определения Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}

1. При определении натрия нужно приготовить:

- *буферный раствор хлористого калия*: 1,91 г соли хлористого калия марки осч переводят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки;

- *основной стандартный раствор натрия*: 0,6358 г соли хлористого натрия марки осч (предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 500 мл. Полученный раствор содержит натрия 0,5 мг/мл;

- *промежуточный стандартный раствор натрия 10 мкг/мл*: основной стандартный раствор натрия (0,5 мг/мл) разводят в 50 раз (отбирают аликвотную часть, равную 5 мл, в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят до метки дистиллированной водой);

- *рабочие стандартные растворы натрия 0,5; 1,0 и 2,0 мкг/мл*: в колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные части из стандартного раствора натрия 10 мкг/мл, равные 5, 10, 20 мл, приливают по 50 мл буферного раствора калия хлористого и доводят до метки дистиллированной водой.

2. При определении калия нужно приготовить:

- *буферный раствор хлористого натрия*: 2,54 г хлористого натрия марки осч переносят в колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки;

- *основной стандартный раствор калия*: 0,9572 г хлористого калия марки осч переводят в мерную колбу емкостью 500 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки. Полученный раствор содержит калия 1 мг/мл;

- *промежуточный раствор калия*: из основного стандартного раствора калия 1 мг/мл отбирают в мерную колбу емкостью 250 мл аликвотную часть, равную 5 мл, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 20 мкг/мл калия;

- *рабочие стандартные растворы калия с концентрацией 1,0; 2,0; 4,0 мкг/мл*: в колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные части раствора калия 20 мкг/мл, равные 5, 10 и 20 мл, приливают по 50 мл буферного раствора хлористого натрия и доводят до метки дистиллированной водой.

3. При определении магния нужно приготовить:

- *буферный раствор хлористого лантана*: 1,77 г хлористого лантана предварительно растворяют в 50 мл разбавленной HCl(1:50), переносят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки дистиллированной водой (раствор должен быть прозрачным);

- *основной стандартный раствор магния*: 0,8294 г окиси магния растворяют в 20 мл HCl (1:1), переводят в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит магния 1 мг/мл;

- *промежуточные стандартные растворы магния*:

а) из основного стандартного раствора магния 1 мг/мл отбирают в мерную колбу емкостью 100 мл аликвотную часть, равную 10 мл, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит магния 100 мкг/мл;

б) из стандартного раствора магния 100 мкг/мл отбирают в мерную колбу емкостью 100 мл аликвотную часть, равную 10 мл, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит магния 10 мкг/мл;

в) из стандартного раствора магния 100 мкг/мл отбирают в мерную колбу емкостью 100 мл аликвотную часть, равную 5 мл, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 5 мкг/мл магния;

- *рабочие растворы магния 0,25; 0,5 ;1,0 мкг/мл*: в колбы емкостью 100 мл отбирают аликвотные части из стандартных растворов магния 5 и 10 мкг/мл, равные 5-10 мл, приливают по 50 мл буферного раствора хлористого лантана и доводят до метки дистиллированной водой.

4. При определении кальция нужно приготовить:

- *буферный раствор хлористого стронция*: 9,2 г хлористого стронция ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) переводят в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки.

- *основной стандартный раствор кальция*: 1,2485 г карбоната кальция помещают в стакан емкостью 200 мл, приливают около 50 мл дистиллированной воды, затем по каплям добавляют соляную кислоту (5 мл), если необходимо нагревают, переносят в колбу емкостью 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит кальция 1 мг/мл;

- *промежуточный раствор кальция*: из основного стандартного раствора кальция (1 мг/мл) в мерную колбу емкостью 250 мл отбирают аликвотную часть, равную 10 мл, и доводят до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит кальция 40 мкг/мл.

- *рабочие стандартные растворы кальция с содержанием 2, 4, 6 мкг/мл*: в колбы емкостью 100 мл отбирают из стандартного раствора кальция 40 мкг/мл аликвотные части, равные 5, 10 и 15 мл, приливают по 50 мл буферного раствора (9,2 г соли $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 л) и доводят до метки дистиллированной водой.

Содержание Na, K, Ca, Mg в стандартных растворах, приготовленных из солей этих элементов, проверялось с помощью Государственных стандартов, указанных на с.8 (см. наст. работу).

Подготовка и проведение анализа

1. Подготовка цеолитсодержащей породы

Порода дробится, затем измельчается до размеров частиц < 2 мм (нами дробление проводилось в валковых дробилках до 10-13 мм, а дальнейшее измельчение - в мельнице, где получали частицы < 2 мм). Измельченную ЦП просеивают через соответствующие сита и получают фракцию 0,25-1,00 мм. Затем на сито с размером отверстий 0,25 мм помещают 200-300 г этой фракции и отмывают от пыли, сначала водопроводной водой до исчезновения явной мути в промывных водах, а затем дистиллированной водой (1,5 л) с тем, чтобы отмыть фракцию от компонентов водопроводной воды.

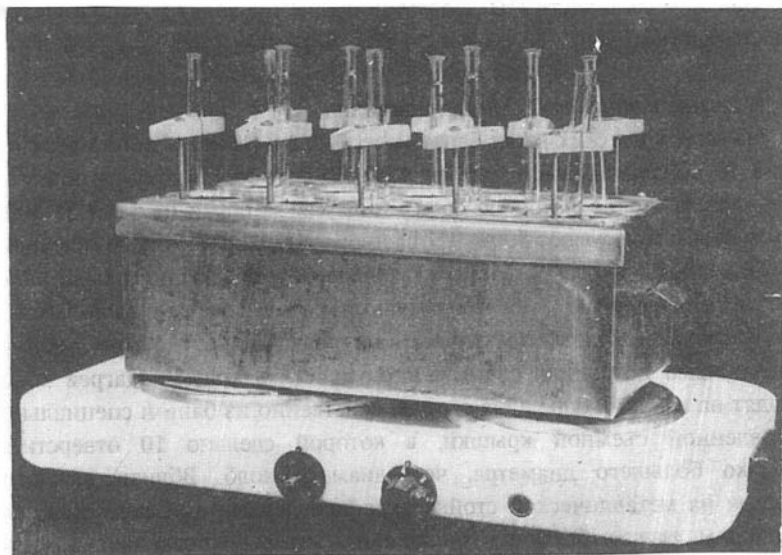
Отмытую фракцию помещают на лист бумаги, положенный на сетку сушильного шкафа, и сушат при температуре 80-100 °С в течение 15-

20 часов. Высушенную ЦП переносят на кусок клеенки размером 40 x 40 см и перемешивают способом "перекатывания" [15]. При небольших количествах ЦП (<5 г) промывание проводят дистиллированной водой до отсутствия мути. Высушивание проводят так же, как и в случае указанных выше больших количеств ЦП. Перемешивание проводят в чашке Петри "перекатыванием".

2. Обмен катионов ЦП на ион аммония

На аналитических весах берут навеску 0,2 г (одновременно ведется анализ 10 образцов), высыпают ее через сухую стеклянную воронку в сухие мерные колбы емкостью 55 мл (с двумя метками на 50 и 55 мл). Затем в колбы приливают 50 мл 1N раствора NH_4Cl с помощью обычной мерной колбы на 50 мл. Некоторым уменьшением объема по сравнению с пипеткой пренебрегают, так как результаты, полученные с использованием пипетки и колбы, практически не различались, но применение такого приема позволило существенно упростить анализ. Нагрев колб проводят на водяной бане. Она состоит собственно из бани и специально изготовленной съемной крышки, в которой сделано 10 отверстий, несколько большего диаметра, чем диаметр колб. Вблизи каждого отверстия на металлической стойке укреплен деревянный держатель (в простейшем случае бельевые прищепки), который позволяет зажать реакционную колбу за горлышко на фиксированной высоте (рис.2). Для того, чтобы установить все колбы на одном уровне, используется поддон высотой 8 см. Высота крепления колб на поддоне такова, чтобы при их помещении в баню расширенная часть колб была полностью покрыта водой. Крышка с прикрепленными реакционными колбочками переносится на кипящую баню (первоначальный уровень воды в бане на 1,5-2 см ниже ее высоты) и продолжают нагревать (~ 95 °C). Через 1 час в баню доливают кипящую воду до первоначального уровня, затем через 2 часа от начала нагрева проб крышка со всеми колбочками снимается и охлаждается 10-15 мин в поддоне с холодной водой (таким образом, все реакционные колбочки нагреваются строго определенное время и при одинаковой температуре, так как находятся на одинаковой высоте и не касаются ни дна, ни стенок бани, температура которых отличается от температуры воды). Затем раствор отделяют от породы декантацией, фильтруют через бумажный фильтр средней плотности диаметром 5-7 см

(раствор 1). В полученном фильтрате определяют количество катионов, вытесненных аммонием из цеолитсодержащей породы.



Р и с.2. Водяная баня для 10 сосудов с пробами.

3. Атомно-абсорбционное определение Na, K, Ca, Mg

Анализ проводят на атомно-абсорбционном спектрофотометре, используя воздушно-ацетиленовое пламя и соответствующие лампы с полым катодом. В данном случае измерения проводились на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Перкин-Эльмер", модель 403. Перед определением Na, K, Ca, Mg используемую посуду необходимо предварительно проверить на загрязнение этими элементами. Для этого применяемую емкость ополаскивают небольшим количеством (5-10 мл) соответствующего буфера, разведенного дистиллированной водой в соотношении 1:1. Если атомно-абсорбционный сигнал от этого раствора превышает сигнал от буфера, разведенного дистиллированной водой в соотношении 1:1, то необходимо дополнительное мытье посуды.

Затем проводят предварительную оценку содержания Na, K, Ca, Mg. Для этого из исследуемого раствора отбирают аликвотную часть 0,5-5,0 мл в градуированную пробирку емкостью 10 мл и дальше ведут определение как основное, описанное ниже.

После предварительной оценки содержания элементов, при необходимости проводят разведение раствора 1. Если разведения не требуется, то определение ведут непосредственно из раствора 1: в мерную колбу емкостью 50 мл или градуированную пробирку емкостью 10 мл приливают необходимый для определения данного элемента буфер (см. наст. работу с.8) (25 и 5 мл, соответственно). В зависимости от содержания Na, K, Ca, Mg (установленного предварительно) из исходного раствора 1 или из разведенного раствора отбирают такую аликвотную часть (не менее 2 мл), чтобы содержание определяемого элемента в одном миллилитре фотометрируемого объема находилось в диапазоне (в мкг): Na 0,5-1,5, K 1-3, Ca 2,0-5,0, Mg 0,25-1. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Подготовленные растворы используют для атомно-абсорбционного определения в воздушно-ацетиленовом пламени по аналитическим линиям (в нм): Na 589, K 767, Ca 423, Mg 285,4.

До и после анализа партии неизвестных проб проводят измерение атомно-абсорбционного сигнала трех рабочих стандартных растворов определяемого элемента (указанных на с.8). Для этого каждую пробу и стандартный раствор распыляют в пламя 3 раза. Для расчета количества каждого элемента, извлеченного из цеолитсодержащей породы, используют среднее из этих трех сигналов D за вычетом усредненного холостого.

4. Обработка результатов

Расчет количества выщелоченных элементов (Na, Ca, K, Mg) из 0,2 г ЦП проводят по формуле:

$$m_3 = (A \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot \bar{D}_{пр}) / (\bar{D}_{ст} \cdot a_1 \cdot a_2) \quad \text{ПОЕ}_{\Sigma K} = \sum \frac{m_3}{\bar{D}_{ст}}$$

где m_3 - количество элемента, мг; A - содержание элемента в 1 мл рабочего стандартного раствора, соответствующего $\bar{D}_{ст}$; V_1 - объем исходного раствора 1, равный 50 мл; V_2 - объем разведенного раствора, мл; V_3 - объем раствора, используемый для измерения атомно-абсорбционного сигнала, мл; $\bar{D}_{пр}$ - величина атомно-абсорбционного сигнала определяемого элемента в анализируемом растворе, полученная

усреднением трех аналитических сигналов; $\bar{D}_{\text{ст}}$ - величина усредненного атомно-абсорбционного сигнала для одной из трех концентраций определяемого элемента, имеющей наиболее близкое значение атомно-абсорбционного сигнала к сигналу неизвестной пробы, равная $(\bar{D}_1 + \bar{D}_2)/2$, где \bar{D}_1 и \bar{D}_2 - величины атомно-абсорбционных сигналов определяемого элемента в стандартном растворе до и после измерения анализируемой партии проб (см. наст. работу с.13); a_1 - объем аликвотной части раствора 1, взятый для приготовления разведенного раствора, мл; a_2 - объем аликвотной части из исходного раствора (V_1) или разведенного (V_2), взятый для приготовления раствора, используемого для измерения атомно-абсорбционного сигнала, мл; Ξ - эквивалент элемента; G - навеска ЦП.

5. Значения показателя точности результатов анализа

Расчет выборочных дисперсий показал, что несмотря на их численные различия, они оценивают дисперсию сходимости $\tilde{\sigma}_{\Sigma, r}^2$, которая приближенно в этом случае равна суммарной дисперсии $\tilde{\sigma}_{\Sigma, r}$.

Значения суммарного относительного среднеквадратического отклонения ($\tilde{\sigma}_{\Sigma, r}$) результатов определения ПОЕ ЦП различных месторождений представлены в табл.3.

Таблица 3

Характеристика точности методики по результатам метрологической аттестации

Интервал значений ПОЕ ЦП, мг-экв/г	$\tilde{\sigma}_{\Sigma, r}$
2,0-1,5	2,8
1,4-0,4	5,5
0,3-0,1	24,7

Среднеквадратические отклонения, полученные по результатам двух параллельных определений ПОЕ 15 технологических проб (ТП) для каждого диапазона, представлены в табл.4. В качестве ТП использовали как ЦП с разных участков одного и того же месторождения, так и ЦП различных месторождений: Пегасское, Шивыртуйское, Холинское, Хонгуруинское, Вознесенское, Пашинское, Чугуевское.

Среднеквадратические отклонения ($\bar{\sigma}_{\text{вт,г}}$),
полученные при определении ПОЕ $_{\Sigma \text{kt}}$ ТП

Интервал значений ПОЕ мг-экв/г	$\bar{\sigma}_{\text{вт,г}}$	
	мг-экв/г	отн. % [*]
2,0-1,5	0,094	4,9
1,4-0,4	0,075	7,5
0,4-0,1	0,026	10,0

* Процент относительно среднего значения ПОЕ, полученного из 30 определений, выполненных для каждого диапазона.

Техника безопасности

При определении ПОЕ ЦП по данной методике должны соблюдаться требования, предъявляемые к технике безопасности при работе с пламенным атомным абсорбциометром.

Список литературы

1. **Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В.** Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммонии // Инструкция N 24. Утверждена НСОММИ 17 апр. 1991 г. (протокол N 50). - 18 с.
2. **Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.** Цеолиты - новый тип минерального сырья. - М.: Недра, 1987. - 176 с.
3. **Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Козлова Е.Э.** Ионообменные свойства цеолитсодержащих туфов Кемеровской области // Теоретические и прикладные проблемы внедрения природных цеолитов в народное хозяйство РСФСР. - Кемерово, 1988. - С.4-6.
4. **Kazuo Torii, Masami Hotta, Maroto Asaka.** Quantitative estimation of mordenite and clinoptilolite in sedimentary rock (П)// J.Jap. Ass. Mineral., Petrol. and Econ. Geol. - 1979. - Vol.74. - P.301-310.

5. **Ames L.L.** Some Zeolite equilibria with alkali metals cations // Amer. Mineral. - 1964. - Vol.49. - P.127-145.
6. **Гедройц К.К.** Почвенные коллоиды и поглощительная способность. - М.: Сельхозгиз, 1955. - 559 с.
7. **Беляева Н.И.** Быстрый метод определения емкости поглощения и состава поглощенных катионов в солонцовых почвах// Почвоведение. - 1967. - N10. - С.141-144.
8. **Возбуцкая Ф.Е.** Химия почв. - М.: Высш. шк., 1968. - 487 с.
9. **Hudec P., Bucinska A., Novansky J. et al.** Method for the determination of cation exchange capacity natural zeolites // Zeolites for the nineties. Recent Research report presented during the 8th Intern. Zeol. conf. Amsterdam, 10-14 July. - 1989. - Vol.49. - P.133-134.
10. **Merser B.W., Ames L.L.** Zeolite ion-exchange in radioactive and municipal waster water treatmen // Natural zeolites: occurency, properties, use. - N. Y: Pergamon Press, Oxford, 1978. - P.451-470.
11. **Козлюкова Н.Б., Потапова Н.В., Киселева Н.Н.** Методика определения обменной емкости для целей типизации цеолитовых пород// Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов. - Новосибирск, 1990. - С 33-37.
12. **Богданова В.И., Белицкий И.А.** Некоторые проблемы оценки ионообменной способности цеолитсодержащих пород и возможностей их практического использования // Использование природных цеолитов в народном хозяйстве. - Новосибирск, 1991.- Ч.1. - С.82-97.
13. **Прайс В.** Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. - М.: Мир, 1976. - 355 с.
14. **Пршибил Р.** Комплексоны в химическом анализе. - М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960. 560 с.
15. **Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В.** Анализ минерального сырья. - Л.: Госхимиздат, 1956. - С.15.

Утверждено к печати
Ученым советом Института минералогии и петрографии СО РАН

Технический редактор О.М.Вараксина

Подписано к печати 16.11.93.
Формат 60x84/16. Бумага тип. N 2. Офсетная печать.
Печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,94. Тираж 500 экз. Заказ N 200.

Новосибирск, 90, Университетский просп., 3,
ОИГМ СО РАН, УОП