

КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ГЕОЛОГИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЮ НЕДР



Научный совет по методам
минералогических исследований

Ионообменно-спектрофотомет-
рический метод

Инструкция N24

Ионообменная емкость цеолитсодержащих пород

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ПО ПОГЛОЩЕННОМУ АММОНИУ

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 поглощенному аммонии".

МЕТОДИКА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНООБМЕННОЙ ЕМКОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ПО ПОГЛОЩЕННОМУ АММОНИЮ

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 ионообменной 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 иона аммония, поглощенного 1 г породы. 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;
- относительной легкостью вытеснения аммония из ЦП в раствор для его количественного определения.

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") 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 [1]") (табл. 1).

Таблица 1

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

Месторождение	ПОЕ _{NH₄}		ПОЕ _{$\sum \text{kt}$} [1]		Δ , отн. %
	n	мг-экв/г	n	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: n - число определений; Δ - отклонение ПОЕ_{NH₄} от ПОЕ _{$\sum \text{kt}$} .

Из табл. 1 видно, что величины ПОЕ_{NH₄} и ПОЕ _{$\sum \text{kt}$} практически совпадают, т.е. возможно использование термина "ионообменная емкость" вместо понятия "поглотительная способность".

Ионообменная емкость (ОЕ) цеолитсодержащей породы 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 ОЕ ЦП одного и того же месторождения [2,3], а также данные, полученные нами по разным методикам, отличались в 3-5 раз (табл.2).

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

Месторождение	МЕТОДИКА		
	Челишева [2]	Шолленберга [4]	предлагаемая
	25 °С		95 °С
	0,25N NH_4Cl 5 мл $m = 1 \text{ г}, \tau = 3$	1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 100 мл $m = 0,2 \text{ г}, \tau = 4$	1N NH_4Cl 50 мл $m = 0,2 \text{ г}, \tau = 2$
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).

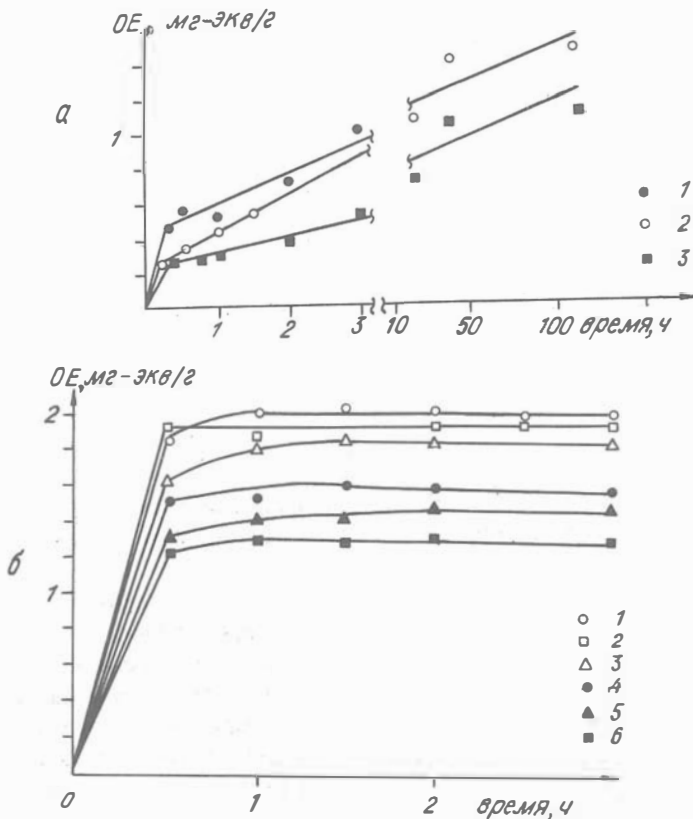
До настоящего времени нет единой, утвержденной, метрологически обеспеченной методики определения ПОЕ ЦП, этим и вызвано создание данной.

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

Наша задача заключалась в разработке метрологически обеспеченной методики определения ионообменной емкости по поглощенному аммонiu, которая в выбранных условиях эксперимента позволяла бы приблизиться к полной реализации ионообменной способности ЦП.

В связи со сказанным на базе имеющихся методик определения ОЕ ЦП и ОЕ почв [2-11] и экспериментальных данных, полученных при специальных исследованиях, были выбраны условия ионного обмена, 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 и увеличении концентрации раствора хлористого аммония до 2N; при изменении pH обмена в диапазоне от 1

до 7 [12]; при увеличении времени обмена до 3-5 часов (рис.1), а также неизменностью величин ПОЕ, полученных при одно- и многократных обработках ЦП 1 N раствором соли аммония, и совпадением величин ПОЕ, полученных по разным катионам: NH_4^+ , Cs^+ и по $\Sigma \text{kt}(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2})$.



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 °C: 1 - Холинское, 2 - Пегасское, 3 - Чугуевское месторождения; б - 0,2 г ЦП, 50 мл 1N NH_4Cl , t - 95 °C: 1 - Пегасское, 2 - Хонгуруинское, 3 - Шивыртуйское, 4 - Холинское, 5 - Мухор-Талинское, 6 - Чугуевское месторождения.

Подтверждением практически полной реализации ионообменной емкости ЦП является то, что экспериментальное значение ПОЕ приближается к теоретическому, рассчитанному по сумме катионов, входящих в состав ЦП согласно химическому анализу, с учетом содержания минералов, практически не участвующих в обмене (см. табл.2,5 в работе [12]).

Ионообменная емкость ЦП обусловлена прежде всего ОЕ цеолитов. 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, которые вместе с поглощенным аммонием могут перейти в промывные воды (при промывке ЦП декантацией). В результате создадутся условия для появления отрицательной систематической погрешности, однако установлено, что при наличии в ЦП монтмориллонита не более 20 % эта погрешность незначительна.

Для определения ОЕ ЦП по аммонию необходимо надежное количественное определение этого иона в растворе. Изучение опубликованных данных показало, что, согласно [13, 14], широко применявшийся при анализе природных вод на содержание NH_4^+ метод Несслера из-за его недостаточной точности уступает место индофенольному и бис-пиразолоновому. Однако, как показали наши эксперименты и литературные данные [15,16], бис-пиразолоновый и индофенольный методы имеют ряд существенных недостатков. Бис-пиразолон относится к дефицитным реактивам. В индофенольном методе наблюдается нарушение прямой пропорциональности между содержанием аммония и оптической плотностью окраски, возникающей в присутствии этого иона. В методе Несслера эта зависимость существенно лучше. Поэтому мы, как и другие ранее упомянутые авторы, при определении ПОЕ ЦП по аммонию остановились на реакции Несслера, детально изучив при этом влияние на точность определения NH_4^+ количества введенного реактива, хлористого калия (используемого для извлечения NH_4^+ из ЦП), комплексообразователей, сопутствующих ионов (Fe^{+3} , Ca^{+2} , Mg^{+2}).

Установлено, что комплексон III, используемый некоторыми исследователями для связывания мешающих компонентов при количественном определении аммония с реактивом Несслера, влияет на образование иодистого меркураммония даже при незначительных количествах. 1 мл 0,01N комплексона III приводит к занижению результатов примерно на 20 отн.%, с увеличением его количества отрицательная погрешность

увеличивается. Поэтому в рекомендуемой методике комплексон, применяемый другими авторами [2], не использовался.

Для уменьшения вклада холостого опыта в оптическую плотность анализируемой пробы количества реактива Несслера и сегнетовой соли были сведены к минимуму: в 25 мл фотометрируемого объема - 0,5 мл реактива Несслера и 1 мл 30 % сегнетовой соли. В этих условиях помехи (завышение результатов определения аммония) начинаются только при количествах K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} и Fe^{+3} больших чем 105, 4, 0,5, 0,1 мг, соответственно, т.е. помехи со стороны указанных выше компонентов начинаются при количествах, которые реально не достигаются в условиях определения аммония по данной методике.

Нами установлено [17], что муть неизвестного происхождения, неустранимая добавлением щелочи и тартрата [13], могла быть связана с фильтрацией через промышленные фильтры, не подвергавшиеся предварительной обработке. Для устранения возможных связанных с этим систематических погрешностей при определении NH_4^+ отделение и промывка ЦП с поглощенным аммонием проводилась декантацией. А при использовании бумажных фильтров, особенно при определении низких значений ПОЕ, их предварительно промывали рабочим раствором.

При проверке правильности результатов определения аммония с помощью реактива Несслера использовали прием "введено-найдено" и сравнение с результатами, полученными по индофенольной методике.

Сложнее выявить возможные систематические погрешности при определении ОЕ ЦП, обусловленные условиями обмена и операциями, проводимыми при этом. Это связано с тем, что отсутствуют утвержденные методики по определению ОЕ ЦП, 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 ОЕ ЦП для выявления и предотвращения возможных систематических погрешностей;
- выбрать оптимальные условия для наиболее быстрого достижения практически полного ионного обмена ЦП-раствор;
- сравнить ПОЕ ЦП по аммоний с ПОЕ ЦП, полученной по сумме катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) [I] (см.табл.1);
- 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 неизвлеченного NH_4^+ не достигало 0,1 мг-экв/г.

Методика определения ПОЕ ЦП по количеству поглощенного аммония в сравнении с методикой определения ПОЕ ЦП по сумме катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) [1], перешедших из ЦП в раствор при обмене на аммоний, имеет преимущество, так как определяется один элемент, а не четыре, как в [1]. При этом не требуется дорогостоящего прибора такого, как атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Существенным недостатком является токсичность используемого при этом реактива Несслера. Однако учитывая, что данная методика наиболее разработана, относительно точна и универсальна, она может служить основой при разработке других методик. В частности, методики определения ПОЕ ЦП по ΣNa , K , Ca , Mg , не требующего токсичного реактива.

Наиболее оптимальным является одновременное определение ПОЕ и по поглощенному аммоний, и по сумме вытесненных при этом катионов из ЦП. Наличие результатов по этим двум методикам позволяет установить присутствие в ЦП минералов, растворимых в условиях обмена, определить качественный и количественный состав обменных катионов.

Следует отметить, что широкое использование реактива Несслера до настоящего времени, несмотря на его токсичность, связано с тем, что другие наиболее признанные методики определения аммония - индофенольная и бис-пиразолоновая - требуют применения токсичного фенола и органических растворителей, утилизация которых представляется еще более сложным делом, чем утилизация растворов, содержащих ртуть.

К технике безопасности при использовании рекомендуемой методики предъявляются все те требования, которые необходимо выполнять при работе с растворами, содержащими ртуть.

На основании комплексного исследования физико-химических свойств ЦП, изучения влияния на ионный обмен и на аналитическое определение катионов (Na , K , Ca , Mg) экспериментальных условий (величины навески, 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, содержащим ион аммония. Определяют аммоний спектрофотометрически в виде желтого соединения ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{OI}$) - иодистого меркураммония, образующегося при взаимодействии иона NH_4^+ с реактивом Несслера.

Приборы и вспомогательные устройства

1. Спектрофотометр, позволяющий работать при $\lambda = 425$ нм, и кварцевые кюветы, $l = 50$ мм.
2. Весы аналитические с точностью взвешивания до десяти тысячного знака.
3. Водяная баня с 10 держателями (см.рис.2).
4. Двухконфорочная электроплитка.

Посуда стеклянная

1. Колбы мерные (ГОСТ 1170-74 2 кл.) емкостью 25, 50, 55 мл (с двумя метками на 50 и 55 мл), 100, 1000 и 2000 мл.
2. Колбы конические с притертой пробкой емкостью 200-300 мл.
3. Колбы конические емкостью 100 мл.
4. Воронки $d = 50$ -55 мм.
5. Стаканы емкостью 50 и 100 мл.
6. Пипетки разные (ГОСТ 20292-74).

Реактивы, материалы

1. Калий гидрат окиси (KOH) чда (СТ СЕВ 1439-78).
2. Аммоний уксуснокислый ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) хч (3117-68-ГОСТ).
3. Аммоний хлористый (NH_4Cl) чда (3773-72); осч-5-4 (ТУ-6-09-1312-76).
4. Калий иодистый (KI) хч (ГОСТ 4232-74).
5. Калий-натрий виннокислый (K, $\text{NaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) чда (5845-79).
6. Калий хлористый (KCl) чда, хч (4234-77).
7. Двуйодистая ртуть (HgI_2) ч.

8. Дистиллированная вода.
9. Фильтры бумажные диаметром 5-9 см.

Растворы

1. Основной стандартный раствор аммония

Раствор готовят из аммония хлористого марки осч, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С до постоянного веса. В мерную колбу на 500 мл помещают 0,1486 г соли хлористого аммония, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки. Содержание NH_4^+ в полученном растворе - 0,1 мг/мл.

2. Рабочий стандартный раствор

Для приготовления этого раствора с содержанием NH_4^+ 4 мкг/мл берут 20 мл основного стандартного раствора в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой.

3. 30-процентный раствор калий-натрия виннокислого (сегнетова соль)

150 г соли растворяют в 700 мл дистиллированной воды при нагревании и упаривают объем до 500 мл [15]. Если необходимо - фильтруют.

4. Реактив Несслера

45,5 г двуиодистой ртути, 35 г иодида калия помещают в большой стакан (1 л), перемешивают, обливают небольшим количеством дистиллированной воды и вновь перемешивают. Затем 112 г гидроокиси калия растворяют в 80 мл дистиллированной воды, охлаждают. После этого раствор приливают в смесь иодида калия и двуиодистой ртути [18]. Объем воды в стакане доводят до 1 л и оставляют стоять трое суток. Затем осторожно раствор декантируют или фильтруют (при наличии "ядерных" тефлоновых фильтров). Хранят в темной стеклянной бутылке, в темном месте.

5. 1N раствор хлористого аммония (NH_4Cl)

107 г соли хлористого аммония помещают в стакан (1 л), приливают 500-700 мл дистиллированной воды и после растворения переносят в двухлитровую мерную колбу; доводят до метки дистиллированной водой.

6. 10-процентный раствор хлористого калия (KCl)

200 г соли хлористого калия помещают в стакан емкостью 1 л, приливают 500-700 мл дистиллированной воды и после растворения переносят в двухлитровую мерную колбу; доводят до метки дистиллированной водой.

Подготовка и проведение анализа

1. Подготовка цеолитсодержащей породы

Порода дробится, затем измельчается до размеров частиц <2 мм (нами дробление производилось на 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 0,25-1,0 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, затем дистиллированной (1,5 л) с тем, чтобы отмыть фракцию от компонентов водопроводной воды.

Отмытую фракцию равномерно помещают на лист белой бумаги, положенный на сетку сушильного шкафа, и сушат при 80-100 °С в течение 15-20 часов. Высушенную ЦП переносят на кусок клеенки размером 40х40 см и перемешивают способом "перекатывания", рекомендованным для проб весом до 20-25 кг [19]. При небольших количествах ЦП (<5г) промывание проводят дистиллированной водой до отсутствия мути. Высушивание проводят так же, как и в случае указанных выше больших количеств ЦП. Перемешивают в чашке Петри "перекатыванием".

2. Обмен катионов ЦП на ион аммония

На аналитических весах берут навеску ЦП 0,2 г (одновременно ведется анализ 10 образцов), высыпая ее через сухую стеклянную воронку в сухие мерные колбы емкостью 55 мл (с двумя метками на 50 и 55 мл). Затем в колбы приливают по 50 мл 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 производят на водяной бане. Она состоит из собственно 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. 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 ($\sim 95^{\circ}\text{C}$). Через 1 час в баню доливают кипящую воду до первоначального уровня. Затем через 2 часа от начала нагрева проб крышку со всеми колбочками снимают и охлаждают 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 декантируют и обработанную ЦП из реакционной колбы переносят в коническую емкостью 200-300 мл с помощью дистиллированной воды, используемой для отмывания ЦП от непоглощенного иона аммония. Промывание проводят четырьмя последовательными порциями дистиллированной воды по 100, 50, 50 и 50 мл, соответственно. Для проверки полноты отмывки от NH_4Cl используют либо реактив Несслера (до отсутствия NH_4^+ -иона в промывных водах), либо азотнокислое серебро (до отсутствия Cl^- в промывных водах). Отмытую от аммония обработанную ЦП заливают 50 мл 10-процентного KCl с помощью мерной колбы на 50 мл и оставляют стоять в течение одного часа. После этого раствор фильтруют через фильтр средней плотности, диаметром 5-7 см и первую его порцию, равную практически полному объему фильтра, отбрасывают (для исключения возможной систематической погрешности, связанной с наличием в фильтрах аммония и других возможных мешающих компонентов). Остальной раствор собирают в коническую колбу емкостью 100 мл (или стакан такой же емкости) и используют для определения аммония (раствор 1).

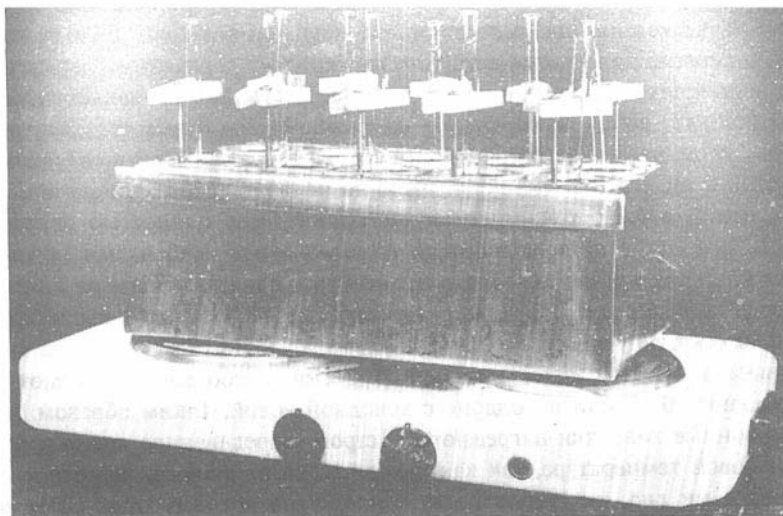


Рис. 2. Водяная баня для 10 сосудов с пробами.

*3. Спектрофотометрическое определение аммония,
поглощенного 0,2 г ЦП*

Анализ на содержание аммония проводится со специально подготовленной посудой, которая не может быть использована для других определений. Вся посуда - стаканы, колбочки, пипетки, цилиндры и т.д. - должна быть тщательно вымыта хромовой смесью с последующей промывкой дистиллированной водой. По окончании анализа необходимо тут же хорошо несколько раз прополоскать всю использованную посуду дистиллированной водой. Вымытая таким образом посуда может применяться для следующей серии определений, если они будут

выполнены в этот же день. Если же последующее определение проводится на другой день или позже (но не позднее 3-х дней), то необходимо перед самым экспериментом дополнительно всю посуду (стаканы, колбы и т.д.), которая ранее соприкасалась с растворами, содержащими ион аммония, ополоснуть дополнительно дистиллированной водой. Если промежуток времени между предыдущим и последующим определениями более 3-х дней, то необходимо посуду вымыть хромовой смесью с последующим промыванием дистиллированной водой. Такой обработке подвергают посуду и после непрерывного (в течение 3-х дней) выполнения анализов.

После подготовки посуды оценивают величину оптической плотности (D) холостого раствора, которая не должна превышать 0,15.

Для уменьшения вклада холостого опыта в оптическую плотность анализируемой пробы желательно готовить растворы с использованием дистиллированной воды, предварительно очищенной от ионов аммония пропусканием ее либо через катионит, либо через цеолитсодержащую породу. Для этой цели мы использовали дистиллированную воду, пропущенную через колонку цеолитсодержащей породы Холинского месторождения диаметром 15 мм, длиной 300 мм.

Затем проводят предварительную оценку количества аммония в исследуемом растворе (раствор 1). Для этого из него берут аликвотную часть, равную 0,5-1,0 мл, и проводят спектрофотометрическое определение с помощью реактива Несслера, так же как и основное определение аммония, описанное ниже. Отличием является то, что при предварительной оценке используется один стандартный раствор: 20 или 40 мкг аммония в фотометрируемом объеме. Либо количество аммония оценивается по величине D , ранее полученной для стандартного раствора.

После предварительной оценки содержания аммония, если необходимо, то исходный исследуемый раствор 1 разбавляют так, чтобы аликвотная часть была не менее 5 мл (с содержанием NH_4^+ 20-40 мкг). Если разбавления не требуется, то аликвотная часть должна быть не более 2 мл (при большей аликвоте начинает проявляться влияние присутствующего KCl). Установив необходимый объем аликвотной части, проводят определение. Для этого в мерную колбу объемом 25 мл отбирают аликвотную часть из исследуемого раствора, приливают 15 мл дистиллированной воды, 1 мл 30-процентного раствора калий-натрия виннокислого (пипеткой на 5 или 10 мл) и 0,5 мл реактива Несслера (пипеткой на 2 мл). После каждого прибавления реактивов раствор перемешивают и доводят

до метки дистиллированной водой. Для каждой пробы берут по две параллельные аликвоты (при отсутствии колб на 25 мл определение может производиться в стаканах емкостью 50 мл с использованием в качестве меры объема мерной колбы на 25 мл - одну на всю партию). Одновременно готовят стандартные растворы с концентрацией аммония 20 и 40 мкг в фотометрируемом объеме (по два параллельных раствора) и два холостых раствора. Для приготовления этих растворов отбирают в мерные колбы емкостью 25 мл аликвотные части, равные 5 и 10 мл, рабочего стандартного раствора аммония с концентрацией 4 мкг/мл. Затем приливают те же количества калий-натрия виннокислого и реактива Несслера, что и в исследуемый, доводят до метки дистиллированной водой. В качестве холостого готовят раствор, содержащий 15-20 мл дистиллированной воды и те же количества реактивов, что в исследуемом и стандартном растворах. Выдерживают 10 мин, измеряют оптическую плотность растворов по сравнению с холостой пробой в кювете с толщиной слоя 50 мм при $\lambda = 425$ нм.

4. Обработка результатов

4.1. Расчет количества аммония, поглощенного 0,2 г цеолитсодержащей породы проводят по формуле:

$$m_{\text{NH}_4^+} = (A \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot \bar{D}_{\text{пр}}) / (\bar{D}_{\text{ст}} \cdot a_1 \cdot a_{\text{ф}}), \quad (1)$$

где $m_{\text{NH}_4^+}$ - количество аммония, мг; A - содержание NH_4^+ в фотометрируемом объеме стандартного раствора, равное 0,04 мг; V_1 - объем исходного раствора 1, равный 50 мл; V_2 - объем разведенного раствора, мл; $\bar{D}_{\text{пр}}^*$ - усредненная из двух аликвот оптическая плотность фотометрируемого объема, приготовленного из раствора пробы, равная

$$\bar{D}_{\text{пр}} = (D_1 + D_2) / 2,$$

где D_1 и D_2 - оптические плотности для двух параллельных аликвотных частей раствора одной и той же пробы; $\bar{D}_{\text{ст}}^*$ - усредненная оптическая плотность при 0,04 мг NH_4^+ в фотометрируемом объеме, полученная по двум стандартным растворам аммония, содержащим 0,02 и 0,04 мг NH_4^+ , соответственно, $\bar{D}_{\text{ст}} = (D_{\text{ст.20}} \cdot 2 + D_{\text{ст.40}}) / 2$; a_1 - объем аликвотной части из исходного раствора 1, взятый для разведения, мл; $a_{\text{ф}}$ - объем аликвотной части для приготовления фотометрируемого объема из разведенного раствора (V_2) или при отсутствии разведения - из исходного раствора, мл.

* $D_{\text{ст}}$ и $D_{\text{пр}}$ даны за вычетом D_x (холостого опыта).

4.2. Расчет ПОЕ по поглощенному аммонию (мг-экв/г) выполняется по формуле:

$$\text{ПОЕ} = m_{\text{NH}_4^+} / (G \cdot 18), \quad (2)$$

где $m_{\text{NH}_4^+}$ - количество NH_4^+ , полученное по (1), мг; G - навеска цеолитсодержащей породы, г; 18 - эквивалент аммония.

Подставляя выражение (1) в (2), получаем общую формулу определения ПОЕ цеолитсодержащих пород:

$$\text{ПОЕ} = (A \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot \bar{D}_{\text{пр}}) / (\bar{D}_{\text{ст}} \cdot a_1 \cdot a_{\text{ф}} \cdot G \cdot 18).$$

Характеристика и размерность параметров A, V_1 , V_2 , $\bar{D}_{\text{пр}}$, $\bar{D}_{\text{ст}}$, a_1 , $a_{\text{ф}}$, G в п. 4.1.

5. Значения показателя точности результатов анализа

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

Значения суммарного среднеквадратического отклонения ($\tilde{\sigma}_{\Sigma, \text{г.}}^2$) результатов определения ПОЕ ЦП различных месторождений, использованных в качестве контрольных проб, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика точности методики по метрологической аттестации

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

Среднеквадратические отклонения $\tilde{\sigma}_{\text{в.г.}}$, 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, Шивиртуйское, Холинское, Хонгуруинское, Вознесенское, Пашинское, Чугуевское.

Таблица 4

Среднеквадратические отклонения ($\bar{\sigma}_{\text{в.г.}}$), полученные
при определении ПОЕ_{NH₄} ТП

Интервал значений ПОЕ, мг-экв/г	$\bar{\sigma}_{\text{в.г.}}$	
	мг-экв/г	отн. % *
2,0 - 1,5	0,0633	3,5
1,4 - 0,4	0,0416	4,7
0,4 - 0,1	0,0265	15,6

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

Производительность предлагаемой методики - определение ПОЕ 10 проб цеолитсодержащих пород в течение одного рабочего дня.

Техника безопасности

Методика предусматривает использование реактива, содержащего ртуть, поэтому должны соблюдаться требования, предъявляемые к работе с растворами, в составе которых присутствует ртуть.

Список литературы

1. Богданова В.И., Белицкий И.А., Предеина Л.М., Галай Г.И., Дробот И.В. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов // Инструкция N 25. Утверждена НСОММИ 17 апр. 1991 г. (протокол N 50). - Новосибирск: Изд. ОИГГМ СО РАН, 1993. - 16 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., Шкуренок Г.Ю., Козлова Е.Э. Ионообменные свойства цеолитсодержащих туфов Кемеровской области // Теоретические и прикладные проблемы внедрения природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР. - Кемерово, 1988. - С. 4-5.

4. **Kazuo Torii, Masami Hotta, Maroto Asaka.** Quantitative estimation of mordenite and clinoptilolite in sedimentary rock (II) // J.Jap. Ass. Mineral., Petrol. and Econ. Geol. - 1979. - Vol.74. - P.301-310.

5. **Ames L.L.** Some Zeolite equilibria with alkali Metall cations // Amer.Mineral. - 1964. - Vol.49. - P.127-145.

6. **Беляева Н.И.** Быстрый метод определения емкости поглощения и состава поглощенных катионов в солонцовых почвах // Почвоведение. - 1967. - N10. - С.141-144.

7. **Возбуцкая А.К.** Химия почв. - М: Высш. шк., 1968. - 487 с.

8. **Гедройц К.К.** Почвенные коллоиды и поглощательная способность. - М.: Сельхозгиз, 1955. - 559 с.

9. **Hudec P., Bucinska A., Novansky J. et al.** Method for the determination of cation exchange capacity of natural zeolites // Zeolites for the ninetis. Recent Reseach 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 treatmient // In 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. **Руководство** по химическому анализу поверхностных вод суши / Ред. А.Д.Семенов - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - С.276.

14. **Rilley Y.P.** The spectrophotometric Determination of ammonia in natural Waters with particular reference to sea-water // Analitica Chim. Acta. - 1953. - Vol.9, N6. - P.575-589.

15. **Дацко В.С., Каплин В.Т.** Определение аммонийного азота в бесцветных и прозрачных водах // Современные методы анализа природных вод. - М.: Изд-во АН СССР, 1962. - С.118-120.

16. **Резников А.А., Муликовская У.П., Соколов И.Ю.** Методы анализа природных вод. - М.:Госгеолтехиздат, 1963. - С.120.

17. **Богданова В.И., Предеина Л.М. и др.** Спектрофотометрическое определение иона аммония// Тез. докл. региональной конф. "Аналитика

Сибири 90". - Иркутск, 1990. - Ч.П. - С.440-441.

18. Шарло Г. Методы аналитической химии. - М.: Химия, 1965. - С.547.

19. 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 60х84/16. Бумага тип. N 2. Офсетная печать.
Печл. 1,16. Уч.-издл. 1,10. Тираж 500 экз. Заказ N 201.

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