

***С. С. ГАВРИЧЕНКОВА, **Л. С. КАРПУШЕНКОВА**

СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ ИЗ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКСТРАГИРУЮЩЕГО РАСТВОРА

**Белорусский государственный педагогический университет*

***Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Глины представляют собой природные водные силикаты глинозема с различного рода примесями. Основная масса глинистых пород используется в производстве изделий строительной, грубой и тонкой керамики, огнеупорных материалов, цемента, керамзита, буровых растворов. Суммарное содержание оксида алюминия, оксида кремния и воды достигает в глинах 75–90 %. Остальные 10–25 % приходится на содержание других химических элементов, среди которых преобладают катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ и NH_4^+ . Большая часть данных катионов сорбирована на гидрофильной поверхности глинистых частиц. Такие катионы подвижны, могут быть экстрагированы из глинистого материала дистиллированной водой либо сильным электролитом и называются обменными. Количество ионов, сорбированных глинистым минералом называется емкостью поглощения (обмена). Емкость катионного поглощения глинистых материалов зависит от многих факторов и может значительно различаться даже в пределах одной минеральной группы [1, 2]. Состав сорбционного комплекса определяет технологические свойства глинистых минералов и область их промышленного применения. Так, глинистые минералы насыщенные Ca^{2+} хуже диспергируются и набухают, чем насыщенные Na^+ , и не применяются при производстве изделий для облицовки, так как большое содержание двухвалентных катионов отрицательно влияет на их прочность [3].

В настоящее время единых требований к качеству глинистого сырья для промышленного использования не существует, его пригодность устанавливается по качеству готовых изделий [4]. Для определения суммарного содержания обменных катионов K^+ и Na^+ в глинистом сырье в лабораторной практике используется метод пламенной фотометрии, вытеснение обменных катионов проводится раствором NH_4Cl с концентрацией 1 моль·дм⁻³ [5]. Определение Ca^{2+} и Mg^{2+} проводят комплексонометрическим титрованием с ЭДТА после их вытеснения дистиллированной водой [6] или раствором NaCl концентрацией 1 моль·дм⁻³ [7]. Такие методы анализа, как ионная хроматография и потенциометрия применя-

ется редко, что связано с большим различием селективностей катионообменников по отношению к одно- и двухзарядным катионам и взаимными мешающими эффектами при определении указанных ионов в их смеси [8].

Исследование состава сорбционного комплекса глинистых материалов на стадии подготовки шихты позволит более глубоко и научно обоснованно подходить к проблеме подбора сырья и корректировки его состава для создания керамических материалов с заданными свойствами. Возможности традиционных методов для решения задачи определения состава сорбционного комплекса глинистого сырья практически исчерпаны, поэтому актуальность разработки новых экспрессных методов анализа не вызывает сомнения. Данную задачу можно решить при использовании метода капиллярного электрофореза (КЭФ).

Высокоэффективный капиллярный электрофорез основан на разделении компонентов пробы в кварцевом капилляре диаметром менее 0,001 м, длиной от 0,4 до 0,8 м при наложении электрического поля напряжением до 30 кВ [9]. Важным достоинством метода КЭФ является возможность одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью, а также отсутствие стадии затруднительной пробоподготовки [10–12]. В настоящее время детально разработана методика определения массовых концентраций щелочных и щелочноземельных катионов методом КЭФ в пробах природных, питьевых и сточных вод [13]. Стадия пробоподготовки как таковая в данной методике отсутствует, при большой степени минерализации проба лишь разбавляется деионизированной водой. В методиках [6–7] для определения обменных катионов используется вытеснение различными электролитами (H_2O , NH_4Cl , NaCl). Вытесняющие электролиты содержат катионы, избыточное содержание которых в вытяжке может затруднить расшифровку электрофореграмм и оказывать мешающее влияние на результаты анализа.

Цель работы – изучение влияния концентрации и вида экстрагирующего электролита на степень извлечения обменных катионов сорбционного комплекса глинистого сырья, и разработка методики количественного определения их содержания методом КЭФ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аппаратура. Система капиллярного электрофореза «Капель-103Р» (НПФ “Люмекс”, Санкт-Петербург), оборудованная ультрафиолетовым детектором с длиной волны 254 нм, косвенной системой детектирования, кварцевым капилляром длиной 0,5 м и внутренним диаметром 75 мкм.

Подготовка пробы. Для проведения исследования использовали пробы природного глинистого сырья. В качестве экстрагентов использовались растворы NH_4Cl с концентрацией 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; и 1,0 моль·дм⁻³; раствор NaCl с концентрацией 1,0 моль·дм⁻³ и деионизированная вода. Для всех экспериментов использовались навески глинистого сырья массой 5,000 г, объем растворов NH_4Cl и NaCl составлял 150 см³. При использовании в качестве экстрагента деионизированной воды готовили глинистые вытяжки исходя из различного соотношения массы навески глины к массе воды: навески глины массой 5,000 г растворяли в 50, 150, 200, 250 и 500 г деионизированной воды. Вытяжки взбалтывались в течение 15 минут, оставлялись для отстаивания на 24 часа [6], фильтровались через ацетатно-целлюлозный фильтр и центрифугировались в течение 2 минут со скоростью 6000 об/мин.

Проведение измерений. Ввод пробы в капилляр осуществлялся пневматическим методом под давлением 30 мбар в течение 5 с. К концам капилляра подавалось электрическое поле напряжением 10 кВ, время анализа составляло 15 мин. Использовался буферный раствор следующего состава: 6 ммоль·дм⁻³ бензимидазола, 2,5 ммоль·дм⁻³ винной кислоты и 2,0 ммоль·дм⁻³ 18-краун-6 эфира. Перед каждым измерением капилляр в течение 2 минут последовательно промывали HCl (1,0 моль·дм⁻³), деионизированной водой, NaOH (0,5 моль·дм⁻³), деионизированной водой и рабочим буферным раствором. Полученные электрофореграммы (рис. 1) обрабатывали при помощи компьютерной программы «Мультихром» [11].

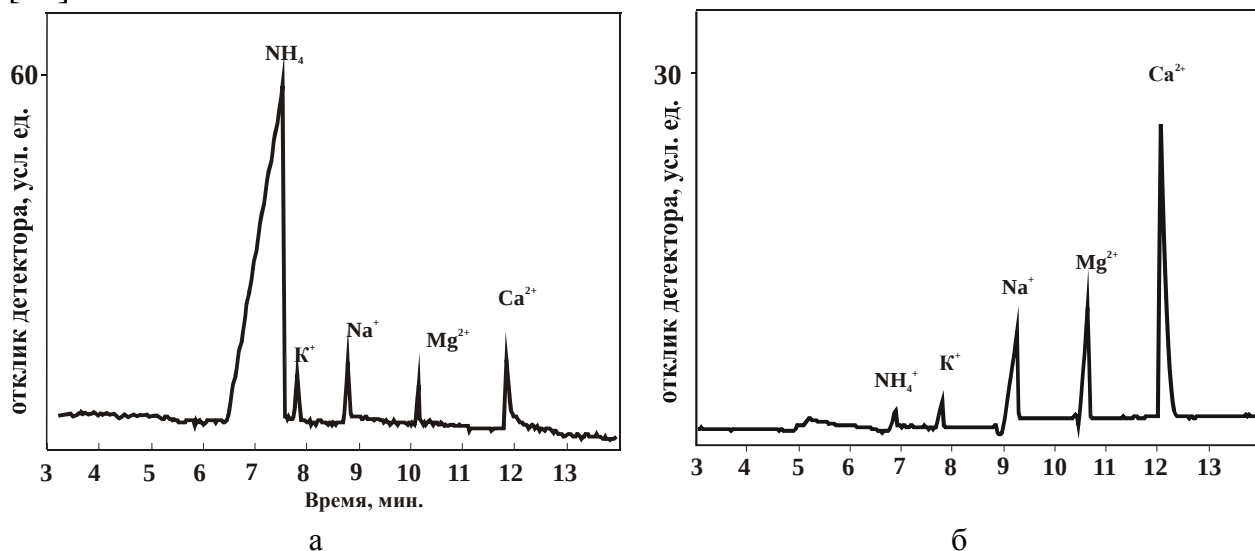


Рис. 1. Электрофореграммы вытяжки глинистого сырья:

а) экстрагент – NH_4Cl (0,75 моль·дм⁻³), б) экстрагент – вода (5 г сырья и 50 г воды)

Градуировку системы «Капель-103Р» проводили согласно методике [13]. Идентификацию анализируемых катионов методом КЭФ осуществляли по времени удерживания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения содержания количества обменных катионов в глинистом сырье с использованием в качестве экстрагирующего раствора NH_4Cl представлены в таблице 1.

Таблица 1

Емкость катионного поглощения глинистого сырья при различной концентрации NH_4Cl , мг в 100г

$C(\text{NH}_4\text{Cl})$ моль·дм ⁻³	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00
K^+	76,10	447,5	519,6	500,6	1642	6806
Na^+	205,0	228,3	273,5	335,6	811,6	2676
Mg^{2+}	37,80	46,90	56,10	88,71	114,6	241,2
Ca^{2+}	548,5	625,6	409,9	629,4	457,2	795,0
Сумма	867,4	1348	1259	1554	3025	10518

Установлено, что при использовании в качестве экстрагента раствора NH_4Cl наблюдается нелинейный рост определяемого количества вытесняемых обменных катионов. При увеличении концентрации экстрагирующего раствора от 0,05 до 0,5 моль·дм⁻³ суммарная емкость катионного поглощения увеличивается в 1,8 раз; при переходе от концентрации 0,50 к 0,75 моль·дм⁻³ величина суммарной емкости увеличивается в 2 раза, а от концентрации 0,75 моль·дм⁻³ к 1,0 моль·дм⁻³ – в 3 раза, причем наблюдается скачкообразное увеличение содержания ионов K^+ и Na^+ . Резкое увеличение определяемого количества катионов K^+ при концентрации NH_4Cl 1,0 моль·дм⁻³ может быть связано с расширением зоны пика NH_4^+ , а также со слиянием численных величин электрофоретических подвижностей одновалентных катионов и катиона аммония вследствие увеличения ионной силы раствора. В таких условиях проведения анализа содержание K^+ может оказаться завышенным. При использовании NH_4Cl с концентрацией 0,75 моль·дм⁻³ и 1,0 моль·дм⁻³ (табл. 1) содержание Na^+ начинает превышать содержание Ca^{2+} . Такое явление может быть объяснено тем, что в концентрированных растворах электролитов ионный обмен начинает происходить в слоях, расположенных близко к поверхности глинистой частицы. При использовании NH_4Cl с концентрацией 1 моль·дм⁻³ визуально отмечаются процессы коагуляции коллоидного глинистого раствора: слипание глинистых частиц и оседание их на дно.

Данные о содержании обменных катионов в сорбционном комплексе, полученные при использовании в качестве экстрагента деионизированной воды, представлены в табл. 2.

Согласно [6] анализ содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} проводится при соотношении массы навески глины и воды 1 : 10. Данные таблицы 2 показывают, что при таком соотношении величина суммарного количества обменных катионов и определяемое количество катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} минимальны.

Таблица 2

Емкость катионного поглощения глинистого сырья при различном соотношении массы глины к массе H_2O , мг в 100 г

м глины:м H_2O , г	5:50	5:150	5:200	5:250	5:500
NH_4^+	0,2981	0,5341	0,4522	4,185	15,40
K^+	5,556	10,93	12,16	10,95	25,31
Na^+	15,80	12,81	30,44	28,85	102,5
Mg^{2+}	4,710	9,377	11,79	13,35	14,93
Ca^{2+}	20,04	36,71	41,84	69,93	45,62
Сумма	46,40	70,36	96,68	127,3	203,8

При увеличении соотношения массы навески к массе воды суммарная емкость катионного поглощения пропорционально увеличивается и максимальна при соотношении массы глины к массе воды 1 : 100. Однако в последнем случае резкое увеличение емкости катионного поглощения происходит из-за повышения содержания Na^+ , что может быть вызвано протекающими процессами обменной адсорбции в системе «глина-вода», когда ионы Ca^{2+} взаимодействуют с Na_2SiO_3 глинистой суспензии, при этом образуется нерастворимый CaSiO_3 и содержание обменных катионов Ca^{2+} понижается, а Na^+ – резко увеличивается. Количество определяемых обменных катионов в данном случае значительно ниже, чем при использовании в качестве вытесняющего электролита NH_4Cl .

На рис. 2 представлены данные, характеризующие изменение емкости катионного обмена глинистой суспензии (5 г глины и 50 г воды) в зависимости от времени ее отстаивания.

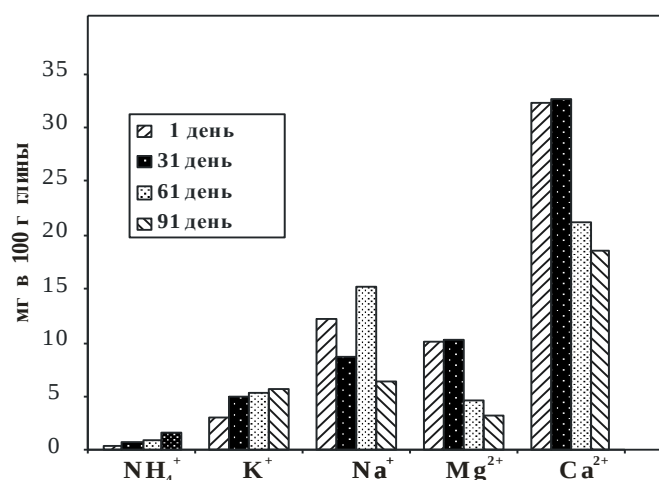


Рис. 2. Изменение емкости катионного поглощения в зависимости от времени отстаивания при соотношении массы глины к массе воды 5 : 50

С увеличением времени отстаивания вытяжки отмечается линейный рост содержания одновалентных катионов, в частности NH_4^+ и K^+ и уменьшение содержания двухвалентных катионов. При отстаивании глинистой суспензии наблюдается колебание содержания катионов Na^+ , что, вероятно, связано протеканием нескольких сорбционных процессов с различными механизмами. Таким образом, отстаивание глинистых суспензий можно применять для уменьшения содержания двухвалентных катионов в сырье с целью корректировки состава его сорбционного комплекса.

В табл. 3 приведены результаты определения содержания двухвалентных обменных катионов, полученные при использовании в качестве экстрагирующих растворов NH_4Cl [5], NaCl [7] и деионизированной воды [6].

Таблица 3

Содержание двухвалентных катионов в глинистом сырье (мг/100 г)

Электролит, метод	NH_4Cl 1,0 моль·дм ⁻³ КЭФ	NaCl 1,0 моль·дм ⁻³ КЭФ	H_2O (5 : 50) Комплексонометрия	H_2O (5 : 50) КЭФ
Mg^{2+}	241,2	40,50	133,7	4,710
Ca^{2+}	457,2	273,0	133,3	20,04
Сумма	698,4	313,5	267,0	24,75

Полученные результаты существенно различаются. При использовании раствора NaCl концентрацией 1,0 моль·дм⁻³ полного вытеснения обменных катионов не происходит. Кроме того, при использовании данного экстрагента невозможно определение в глинистом сырье количества ионов Na^+ . Выявлено также, что результаты, полученные традиционным комплексонометрическим методом, не согласуются с данными КЭФ. Это

может быть связано с тем, что методика [6] не учитывает мешающего влияния присутствующих в глинистом сырье катионов других металлов (Al^{3+} , Fe^{3+}). Данные катионы, наряду с Ca^{2+} и Mg^{2+} , также образуют с применяемыми для установления точки эквивалентности металлоиндикаторами окрашенные соединения, что значительно увеличивает погрешность определения [14].

Достоверность полученных результатов и адекватность предложенной методики оценивали как результат статистической обработки выборки из 5 параллельных определений одной и той же пробы ($P = 0,95$) по методу «введено-найдено» (табл. 4). Результаты эксперимента «введено-найдено» удовлетворительно согласуются, что свидетельствует о корректности методики. Тем не менее, при использовании NH_4Cl с концентрацией $0,75 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ погрешность определения в 2 раза ниже, чем при использовании NH_4Cl с концентрацией $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Таблица 4

Результаты эксперимента «введено-найдено»

Катион	Экстрагент NH_4Cl $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$			Экстрагент NH_4Cl $0,75 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$		
	Введено, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Найдено, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	S_r , %	Введено, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Найдено, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	S_r , %
K^+	31,25	$37,41 \pm 5,4$	14,4	31,25	$34,46 \pm 3,41$	9,87
Na^+	31,25	$37,65 \pm 4,96$	13,2	31,25	$33,78 \pm 2,31$	6,81
Mg^{2+}	31,25	$31,2 \pm 2,18$	6,99	31,25	$28,78 \pm 0,88$	3,06
Ca^{2+}	31,25	$35,58 \pm 1,9$	5,34	31,25	$32,16 \pm 0,9$	2,80

Таким образом, при определении содержания обменных катионов в глинистом сырье использование метода капиллярного электрофореза более эффективно, чем использование традиционных методов, причем в качестве вытесняющего электролита мы рекомендуем использовать раствор NH_4Cl с концентрацией $0,75 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности извлечения обменных катионов сорбционного комплекса глинистого сырья при различной концентрации NH_4Cl и различном соотношении массы навески глины к массе деионизированной воды. Установлено, что использование раствора NH_4Cl позволяет увеличить количество экстрагированных обменных катионов в 4-6 раз по сравнению с водой и NaCl . Для полного извлечения обменных катионов рекомендуется применять раствор NH_4Cl с концентрацией $0,75 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

2. Выявлено, что с увеличением времени отстаивания глинистой суспензии содержание двухвалентных катионов снижается, что способ-

ствуется повышению стабилизации глинистой суспензии и может быть использовано для корректировки состава сырья.

3. Проведенное исследование показало недостаточную эффективность применяемых в настоящее время методов определения содержания обменных катионов в глинистом сырье и необходимость применения новых методик. Разработан алгоритм определения содержания обменных катионов глинистого сырья методом капиллярного электрофореза. Погрешность методики не превышает 10 %.

Результаты работы могут быть полезны при проведении оценки качества и технологических свойств глинистых минералов, прогнозировании направлений использования этих полезных ископаемых. Важно, что предложенная методика характеризуется высокими эксплуатационными и технико-экономическими параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Максимов С. В., Комохов П. Г., Зверев В. Б. Материалы для конструирования защитных покрытий. Учеб. Пособие. М.: Изд-во АСВ, 2000. 180 с.
2. Шумяцкий Ю. И., Афанасьев Ю. М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высшая школа, 1998. 78 с.
3. Соколов В. Н. // Соросовский Образоват. Ж. 1996. № 3. С. 56–64.
4. Иванова А. В., Михайлов Н. А. Технологические испытания глин. СПб.: МАПО, 1997. 80 с.
5. Глины формовочные огнеупорные. Метод определения концентрации обменных катионов натрия и калия: ГОСТ 3594.3-93. Введ. 01.01.1995. Минск: Изд. стандартов, 1993. С. 7.
6. Сырье глинистое. Метод определения кальция и магния в водной вытяжке: ГОСТ 21216.6-93. Введ. 01.01.1995. Минск: Изд. стандартов, 1993. С. 4.
7. Глины формовочные огнеупорные. Метод определения концентрации обменных катионов кальция и магния: ГОСТ 3594.2-93. Введ. 01.01.1995. Минск: Изд. стандартов, 1993. С. 7.
8. Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1977. С. 344.
9. Бельский, В. Г. Высокоэффективный капиллярный электрофорез. СПб. 2009.
10. Hallem J. Issaq // Capillary electrophoresis and related separation technologies.: Ed. by. New York: Dekker, 2000. P. 253.
11. Комарова, Н. В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб. 2006.
12. Gubitz G., Schmid M. G. // Electrophoresis. 2000. V. 21. P. 691–695.
13. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций катионов в пробах питьевых, природных, сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-103Р»: ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000. М., 2000. С. 26.
14. Пуля Ю. А. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. № 4 С. 13–18.

Поступила в редакцию 15.06.2010.