

Специфика пробоподготовки, фотометрическое определение никеля и кобальта в природных рассолах

Ю. А. Пролесковский, А. В. Хаданович

Введение

Авторами [1] проведены исследования и получен патент, задачей которого являлась разработка рецепта полиминеральной подкормки для сельскохозяйственных животных, обеспечивающей прирост массы их тела за счет удовлетворения потребностей в важнейших микро- и макроэлементах, в том числе никеля и кобальта. В качестве минеральной подкормки для животных используются природные высококонцентрированные рассолы Припятского прогиба, которые являются разновидностью пластовых вод, расположенных в водоносных горизонтах преимущественно вблизи месторождений нефти. Количественное содержание кобальта в рассолах достигает 0,5 мг/л, никеля – 8-9 мг/л. Использование данной подкормки (путем смешения воды и рассола) позволяет существенно увеличить прирост массы тела у сельскохозяйственных животных (например, у кроликов до 22,5%). Представляет определенный практический интерес перспектива применения минерализованных природных рассолов в качестве ценных комплексных микроудобрений с набором необходимых для растений микроэлементов.

Установлено также [2,3], что содержание никеля и кобальта в минерализованных рассолах может иметь нефтепоисковое значение. В связи с этим уровень содержания названных микроэлементов в природных рассолах необходимо регулярно контролировать.

Сложный химический состав рассолов, взаимные мешающие влияния ряда компонентов и низкие концентрации никеля и кобальта в рассолах требуют разработки специальных приемов пробоподготовки, а иногда и предварительного концентрирования микроэлементов.

Цель данной работы состояла в разработке и использовании способов пробоподготовки для фотометрического определения никеля и кобальта в минерализованных рассолах без предварительного концентрирования.

Объект и методы

В качестве объектов исследования использовались сильноминерализованные воды Припятского прогиба (минерализация от 202 до 399 г/л), которые содержат примеси растворенных органических веществ. Общая минерализация воды характеризует валовое содержание в ней суммы минеральных веществ.

Для повышения точности определения валового содержания исследуемых элементов анализируемая проба воды подвергалась различным видам кислотной и термической обработки, обеспечивающей полное разрушение содержащихся в ней комплексных соединений.

Оптимальные условия проведения реакции никеля с диметилглиоксимом в природных рассолах требовали соблюдения следующих требований:

- реакцию следует проводить при $\text{pH} \cong 8$, что соответствует pH среды слабоаммиачного раствора;
- фотометрическому определению никеля мешает присутствие в растворах ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Поэтому необходимо окислить Fe^{2+} до Fe^{3+} перекисью водорода, HNO_3 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и перевести в неокрашенный комплекс ионы Fe^{3+} ;
- присутствие небольших количеств кобальта не мешает определению никеля;

- ионы меди должны быть удалены или присутствовать в следовых концентрациях;
- чувствительность реакции значительно повышается в присутствии окислителей (брома, иода, персульфата и др.).

В настоящей работе при определении содержания никеля и кобальта в природных рассолах для устранения влияния органических веществ, содержащихся в пробе, были применены два способа предварительной подготовки образцов. Сущность первого состояла в том, что пробу в объеме 25 мл подкисляли соляной кислотой до $\text{pH} = 1$ и кипятили с 5 мл персульфата аммония или калия (с концентрацией 0,5 г/л) в течение 30 минут.

Второй способ заключается в выпаривании воды досуха (25 мл рассола) и окислении органических веществ несколькими каплями HNO_3 (конц.) при температуре 350°C в течение 20-30 минут. Затем растворяли сухой остаток в 25 мл дистиллированной воды.

Для количественного определения никеля использовали фотометрический метод, позволяющий получить хорошие результаты в интервале концентраций 1-20 мг/л. Работа проводилась на приборе ФЭК-56М по следующей методике. Брели 10 мл предварительно обработанной пластовой воды в мерную колбу объемом 50 мл, добавляли 15 мл дистиллированной воды, 6 мл концентрированного гидроксида аммония и 2 мл 1,2% спиртового раствора диметилглиоксима. Смесь доводили дистиллированной водой до объема 50 мл, измеряли оптическую плотность раствора при $\lambda = 465 \text{ нм}$ и определяли содержание никеля по градуировочному графику.

Содержание кобальта в природных рассолах проводили по следующей методике. К 50 мл пластовой воды добавляли 2,5 мл смеси кислот (2 мл HCl (конц.) и 0,5 мл HNO_3 (конц.) и 9 мл воды). Нагретый до кипения раствор смешивали с 3 мл 50%-ного раствора уксуснокислого натрия и кипятили 1-2 минуты. Затем приливали 1 мл 2% раствора нитрозо-R-соли и снова кипятили 1-2 минуты. Добавляли 1 мл HNO_3 (конц.) и снова кипятили 1-2 минуты. Затем доводили раствор до объема 15 мл дистиллированной водой и фотометрировали на приборе ФЭК-56М при $\lambda = 530 \text{ нм}$. Содержание кобальта определяли по градуировочному графику.

Оценку относительной ошибки определения никеля и кобальта в природных рассолах проводили по методу "введено-найдено".

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе были исследованы 12 образцов пластовых вод Припятского прогиба на содержание никеля и кобальта (таблица 1).

Таблица 1.

Содержание никеля и кобальта в природных рассолах Припятской впадины и общая минерализация рассолов

№	Глубина, м	Минерализация воды, г/л	pH	Содержание Ni в воде, мг/л	Доверит. интервал	Содержание Co в воде, мг/л	Доверит. интервал
1	1234-4285	399	3,36	0,13	0,01	следы	
2	3810-3889	341	1,90	0,38	0,02	следы	
3	1709-1761	292	5,94	0,44	0,02	0,17	0,01
4	2485-2270	310	5,27	0,56	0,03	следы	
5	2231-2369	334	5,56	0,63	0,03	следы	
6	1134-1145	221	6,17	0,85	0,04	0,25	0,02
7	1230-1250	202	2,34	0,85	0,04	0,32	0,02
8	2435-2455	311	3,15	1,15	0,06	0,50	0,03
9	2084-2092	336	5,85	1,65	0,08	0,08	0,01
10	2801-2868	348	3,27	3,40	0,17	0,29	0,02
11	3656-3700	364	5,27	8,00	0,41	0,30	0,02
12	3509-3603	375	1,85	9,00	0,46	0,03	0,01

Образцы природных рассолов были взяты с различной глубины (от 1134 до 4313 м) и из разных буровых скважин. Отдельные образцы взяты из одной скважины, но с разной глубиной. Например, образцы №6 и №7 взятые из одной скважины, но с различной глубиной, отличаются по минерализации (221 и 102 г/л) и существенно разнятся по величине рН – 6,17 и 2,34, соответственно. Однако содержание никеля в них оказалось одинаковым – 0,85 мг/л, в то время как кобальта было обнаружено 0,25 и 0,32 мг/л, соответственно. Содержание никеля в анализируемых образцах варьировало от 0,13 до 9 мг/л, кобальта – от следов до 0,50 мг/л. Результаты оценки погрешностей фотометрического анализа по методу “введено-найдено” представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимость величины относительной ошибки фотометрического определения никеля и кобальта от содержания их в пластовых водах

Конц. никеля, мг/л	Введено в пробу никеля, мг/л	Обнаружено никеля, мг/л	Относит. ошибка опред. Ni, %	Конц. кобальта, мг/л	Введено в пробу кобальта, мг/л	Обнаружено кобальта, мг/л	Относит. ошибка опред. Co, %
0,13	0,13	0,24	5,2	0,01	0,04	0,04	4,9
	0,38	0,48	4,6		0,08	0,08	6,1
0,38	0,13	0,47	6,0	0,02	0,04	0,06	0
	0,25	0,60	4,8		0,08	0,10	0
0,56	0,13	0,65	5,0	0,10	0,04	0,13	6,7
	0,25	0,77	5,2		0,08	0,17	5,8
8,00	0,13	7,75	4,7	0,30	0,04	0,32	7,1
	0,25	7,81	5,3		0,08	0,35	6,9
			Ср. 5,1				Ср. 4,7

Средняя относительная ошибка определения никеля составляет 5,1%, а кобальта 4,7%. Учитывая удовлетворительную погрешность результатов анализа, определение никеля и кобальта с достаточной точностью можно проводить фотометрическим методом.

Для оценки качества полученных экспериментальных данных результаты фотометрического определения никеля и кобальта в минерализованных средах сопоставлялись с существующими литературными данными.

В работах [4,5] было проведено изучение микрокомпонентного состава подземных вод, взятых с различных площадей Припятской впадины. Авторами [4] установлено, что высококонцентрированные рассолы Припятского прогиба представляют собой водные растворы солей металлов высокой минерализации. Природные рассолы являются разновидностью пластовых вод, расположенных в водоносных горизонтах преимущественно вблизи месторождений нефти в Припятском прогибе, чем предопределяется их качественный и количественный состав. В работе [4] также произведена сравнительная характеристика содержания микроэлементов в пластовых водах нефтеносных, перспективных и неперспективных площадей. Оказалось, что максимальные концентрации некоторых микроэлементов, в том числе никеля и кобальта (0,1-2,0 т 0,2-4,0 мг/л соответственно) приурочены к нефтеносным площадям, а минимальные концентрации (0,3-0,6 и 0,1-0,3 мг/л) к неперспективным площадям, что может служить показателем нефтегазонакопления.

Полученные нами экспериментальные данные по содержанию никеля и кобальта, удовлетворительно согласуются с данными работы [4]. Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что сведения о содержании никеля и кобальта в комплексе с другими геохимическими данными могут иметь нефтепоисковое значение. Минерализованные рассолы, сбалансированные по макро- и микроэлементному составу перспективны для применения в качестве микроудобрений и при определенном разведении, как минеральная подкормка для животных.

Заклучение

1. Модифицирована и обоснована методика фотометрического определения никеля и кобальта в природных минерализованных средах, использованы способы предварительной кислотной и термической пробоподготовки, позволившие получить удовлетворительную точность фотометрического анализа.

2. Показано, что концентрация никеля в природных рассолах варьирует в пределах 0,13 – 9,0 мг/л, кобальта – следы- 0,5 мг/л. Средняя относительная ошибка фотометрического определения никеля составляет 5,1%, кобальта – 4,7%.

3. Результаты эксперимента показывают, что информация о содержании никеля и кобальта в комплексе с другими геохимическими параметрами может иметь нефтепоисковое значение.

Abstract

The authors study a technique of photometric definition of nickel and cobalt in natural mineralized brines.

Литература

1. Карпенко А.Ф., Пролесковский Ю.А. и др. Патент РБ № 1413, МКИ А23Л1 / 16.1 / 175,1996.

2. Цзян Сяо Хун. Содержание, формы распространения и выделения некоторых макроэлементов из природных рассолов Беларуси. Авт. дис... канд.хим.наук. – Мн,2000.-21 с.

3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных и сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

4. Микроэлементы и прогнозирование нефтегазоносности // Тез. докл. Всес. сем. – Мн., 1975. –158 с.

5. Пролесковский Ю.А., Свириденко В.Г. и др. Состояние и проблемы аналитического контроля, возможности практического использования природных рассолов // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе. Сб. научн. раб. – Мн., 1996, с. 192-201.

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 15.01.04