

## 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  $\text{pH}$  среды слабоаммиачного раствора;
- фотометрическому определению никеля мешает присутствие в растворах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому необходимо окислить  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  перекисью водорода,  $\text{HNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  и перевести в неокрашенный комплекс ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ;
- 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  $\text{HNO}_3$  (конц.) при температуре  $350^\circ \text{C}$  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  $\text{HCl}$  (конц.) и 0,5 мл  $\text{HNO}_3$  (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  $\text{HNO}_3$  (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 взяты из одной скважины, но с различной глубиной, отличаются по минерализации (221 и 102 г/л) и существенно разнятся по величине pH – 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 нефтегазоаккумуляции.

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