

УДК 543.+553.277

Изучение корреляционной связи между физико-химическими показателями состояния и накоплением йода в природных рассолах

Л.А.БЕЛЯЕВА, Ю.А.ПРОЛЕСКОВСКИЙ, Г.А.БЕЛЯЕВА

Йод – один из важнейших промышленных элементов. Он используется в медицине (иодированная соль, обработка воды, рентген), в производстве нейлона, синтетических каучуков. В последние годы находят широкое применение соединения йода в качестве добавок к удобрениям, кормам и питьевой воде. В большом количестве йод и его соединения используются в аналитической химии для приготовления реактивов, в фотокинопромышленности, при синтезе различных органических соединений в реактивной технике, в производстве титана, циркония, тория и других металлов высокой чистоты путём термического разложения их йодистых соединений [1].

Известно несколько источников и методов получения йода. До 60-х годов прошлого столетия единственным источником промышленного производства этого элемента служили морские водоросли, способные извлекать его из морской воды и аккумулировать. После первой мировой войны найден новый источник получения йода-минерализованные подземные воды и рассолы. В настоящее время переработка данных вод во многих государствах является самостоятельной отраслью промышленности [2]. В связи с этим большое научное и народнохозяйственное значение приобретают исследования, цель которых установить закономерности распространения, химические условия формирования и накопления йода в природных водах и рассолах.

Уникальной сырьевой базой Юго-востока Беларуси является Припятский бассейн. По своему химическому составу рассолы Припятского прогиба – типичные «жидкие руды» с высоким содержанием хлоридов магния, кальция, брома, йода, аммония, множества ценных редких и рассеянных элементов. Минерализация рассолов варьирует в широких пределах, достигая 300–485 г/л. В рассолах ряда площадей обнаружены цианиды и весьма значительные концентрации органических соединений (до 5-6 г/л). При минерализации свыше 300 г/л рассолы микробиологически стерильны.

Рассолы Припятского прогиба залегают на глубине от 2 до 6 км и добываются при помощи буровых скважин.

С целью изучения накопления йода проанализированы образцы природных рассолов Припятской впадины, отобранные с различных участков изучаемого региона. Концентрации иодид-ионов определяли ионометрическим методом с модификацией [3], которая предусматривает предварительное освобождение от мешающих ионов и гипохлоритным методом. Для определения концентраций катионов и анионов использовались ионометрические, титриметрические и фотометрические методы анализа [4], их значения в некоторых образцах приведены в таблице.

Для установления четкой зависимости между накоплением иодид-ионов и физико-химическими показателями высокоминерализованных природных вод нами рассчитывались коэффициенты корреляции и регрессии. С учетом вычисленных коэффициентов выведены уравнения регрессии.

Химический состав неорганических компонентов минерализованных природных вод Припятского прогиба

Общая минерализация, г/л	рН	Г, мг/л		Ca ²⁺ , г/л	NH ₄ ⁺ , г/л	SO ₄ ²⁻ , г/л	HCO ₃ ⁻ , г/л
		ионометрический метод	гипохлоритный метод				
264	4,2	26,2	27,2	36,07	0,34	0,42	0,037
318	5,0	23,7	22,5	37,68	0,36	0,39	0,043
280	6,0	15,6	16,2	53,11	0,14	0,79	0,122
306	5,0	14,5	13,4	62,63	0,16	0,35	0,098
311	6,0	11,5	13,8	58,12	0,33	0,15	0,073
265	5,6	23,7	25,8	55,86	0,27	0,95	0,240
322	5,0	14,6	13,4	51,61	0,39	0,18	0,097
217	7,0	19,0	20,2	63,63	0,27	0,28	0,093
349	6,0	13,9	11,8	67,14	0,25	0,71	0,041
280	6,0	15,1	16,2	96,70	0,18	0,32	0,293

Существует ряд рабочих формул для вычисления коэффициента корреляции (r) прямым способом, т.е. при непосредственном использовании отдельных значений x_i ; и соответствующих им y_i . Одной из наиболее часто применяемых формул является следующая [5]:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Коэффициент корреляции может колебаться от 0 до ± 1 . Если $r = 0$, то это означает, что вариация обоих признаков происходит независимо. При значении $r \neq 0$ вариации обоих признаков взаимосвязаны, т.е. с изменением одного признака меняется и другой.

О тесной зависимости между признаками говорят в тех случаях, когда r не ниже 0,7. Коэффициенты корреляции порядка 0,5–0,6 считают средними, а $< 0,5$ указывают на слабую связь между признаками.

Фактически полученный коэффициент корреляции всегда является выборочным, так как он вычисляется на основе ограниченной совокупности, представляющей выборку из генеральной. Поэтому он имеет свою ошибку – ошибку выборочности, т.е. меру расхождения между r и коэффициентом корреляции для генеральной совокупности.

Таким образом, определив среднюю ошибку, можно судить о степени достоверности r . Ошибку выборочности t рассчитывают по формуле:

$$t = \frac{r}{\sqrt{1-r^2}} \sqrt{n-2},$$

где r – коэффициент корреляции; n – количество взятых проб; t – ошибка выборочности.

Коэффициент корреляции указывает лишь на степень связи в вариации двух переменных величин, но не дает возможности судить о том, как количественно меняется одна величина по мере изменения другой. На этот вопрос позволяет ответить другой метод определения связи между варьирующими признаками, носящий название метода регрессии.

С помощью этого метода можно установить, как количественно меняется одна величина при изменении другой на единицу. Так как изменчивых величин две, то регрессия может быть двусторонней: определение изменения y по изменению x и определение изменения x по изменению y . Характер регрессии устанавливается при небольшом числе пар значений

обоих признаков.

Регрессия может быть выражена несколькими способами: путем построения эмпирических линий регрессии, составления уравнений регрессии и построения теоретических линий регрессии, и, наконец, с помощью вычисления коэффициента регрессии. Нами рассчитаны коэффициенты регрессии, выведены уравнения регрессии.

Эмпирическая линия регрессии представляет собой ломаную линию. Она наглядно отображает характер связи между двумя изменчивыми величинами x и y , но не дает возможности точно определить любое значение x по заданному значению y или, наоборот, значение y по заданному значению x . Для этой цели служат уравнения регрессии, как, например:

$$y_i - \bar{y} = b(x_i - \bar{x})$$

Оно выражает прямолинейную зависимость, т. е. вслед за отклонениями x от средней по ряду x происходит и отклонение y от средней по ряду y , причем показатель является коэффициентом пропорциональности, т.е. величиной, указывающей на количественную связь в изменении y при изменении x .

После преобразования уравнение регрессии примет вид обычного уравнения прямой линии:

$$y = a + bx,$$

где x и y – коррелирующие в своей вариации величины; a – первоначальное значение y при $x = 0$; b – коэффициент пропорциональности, который показывает степень зависимости x от y .

Значительно легче составить уравнение регрессии, если известно значение коэффициента b . Он представляет собой коэффициент регрессии, чаще обозначаемый R . Коэффициент регрессии может использоваться и самостоятельно как количественная мера регрессии. В силу двусторонности регрессии коэффициентов может быть и два: $R_{x/y}$ и $R_{y/x}$. Для их вычисления используют формулы [5].

Расчет коэффициентов корреляции и регрессии проведен для иодид-ионов и тех химических показателей, для которых были выявлены визуальные зависимости.

С использованием данных, полученных в ходе эксперимента рассчитаны коэффициент корреляции для концентраций иодид-ионов и ионов аммония, равный 0,50 при ошибке выборочности 2,8 и коэффициент регрессии – 0,024 при ошибке выборочности 2,82 и уровне значимости 0,01. С учетом коэффициента регрессии выведено уравнение

$$x = 8,63 + 0,024y,$$

где x – концентрация иодид-ионов; y – концентрация ионов аммония, мг/дм³.

Следовательно, вариации между содержанием иодид-ионов и ионов аммония взаимосвязаны, имеет место положительная корреляция: с увеличением содержания ионов аммония наблюдается увеличение концентрации иодид-ионов в природных рассолах и наоборот. На основе уравнения регрессии построен график корреляционной зависимости (рис. 1).

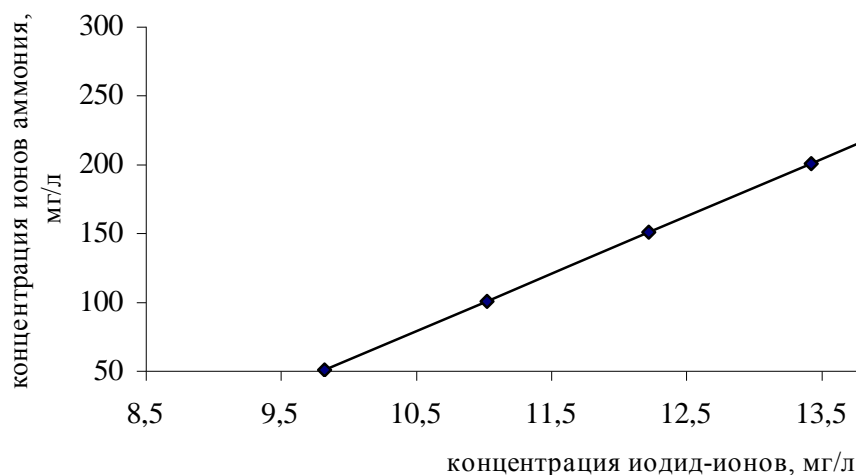


Рис. 1. График корреляционной зависимости содержания иодид-ионов и ионов аммония.

Рассчитан коэффициент корреляции для концентраций иодид- и гидрокарбонат-ионов. При ошибке выборочности 1,8 он равен $-0,42$. Коэффициент регрессии для данной пары признаков $-0,01$ при ошибке выборочности 2,17 и уровне значимости 0,002. Исходя из значения коэффициента регрессии выведено уравнение регрессии

$$x = 16,34 + (-0,01)y,$$

где x – концентрация иодид-ионов; y – концентрация гидрокарбонат-ионов, мг/дм³.

Таким образом, вариации обоих признаков взаимосвязаны, имеет место обратная корреляция – с увеличением концентрации гидрокарбонат-ионов происходит уменьшение содержания иодид-ионов и наоборот. На рис. 2 представлен график корреляционной зависимости, построенный по уравнению регрессии.

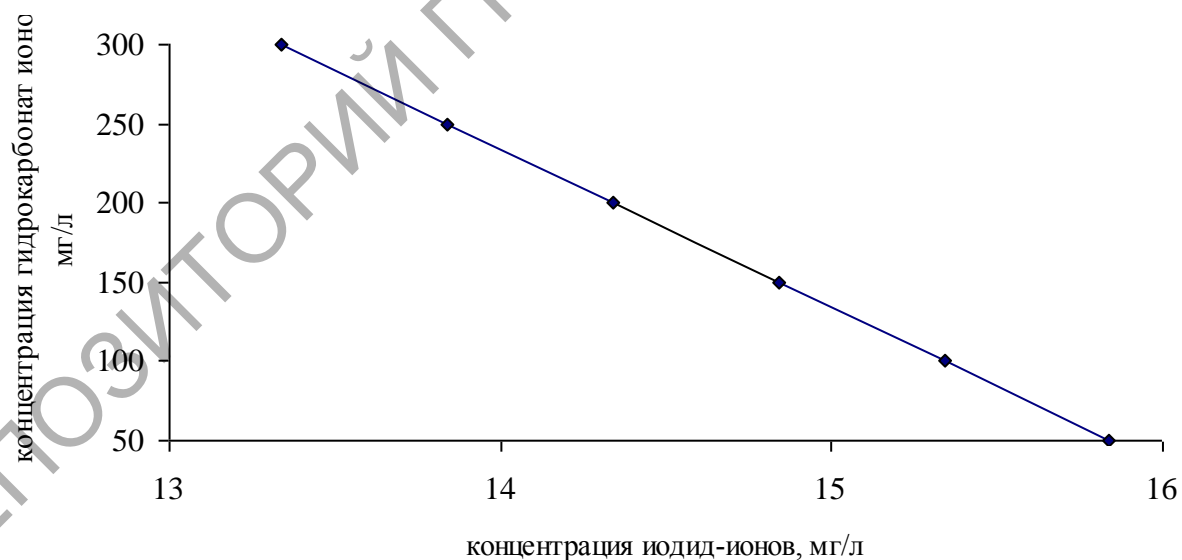


Рис. 2. График корреляционной зависимости содержания иодид-ионов и гидрокарбонат-ионов.

Полученные уравнения регрессии позволяют с достаточной степенью достоверности оценивать содержание иодид-ионов в природных рассолах. Результаты работы позволяют рекомендовать для выделения иодид-ионов минерализованные рассолы с высокой концентрацией ионов аммония и низким содержанием гидрокарбонат-ионов.

Abstract

L.A.Belyaeva, Yu.A.Proleskovsky, G.A.Belyaeva. The correlation between the amount of iodine accumulated in natural brines and their physical and chemical properties // Proc. Gomel State Univ., 4 Biology (2001)

The authors have studied the main physical and chemical properties of natural brines (pH, general mineralization, cation and anion concentrations). The correlation between them makes it possible to determine the brines containing considerable amounts of iodine for its subsequent industrial produce.

Литература

1. Кудельский А.В., Сербин Г.А. Минеральные воды Юго-восточной Белоруссии. – Мн.: Наука и техника, 1990. – 101 с.
2. Кудельский А.В., Альтиулер П.Г. Рассолы Припятской впадины – возможный источник извлечения рассеянных элементов. Вопросы геологии и геохимии. – Мн.: Наука и техника, 1977. – 241 с.
3. Беляева Л.А., Пролесковский Ю.А., Беляева Г.А. и др. – Минск, 1997. – 16 с. Деп. в БелНСА 10.04.1997, № 56874.
4. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 448 с.
5. Рокитский П.Ф. Биологическая статистика. – Мн.: Выш. шк., 1967. – 322 с.

Гомельский государственный
университет им. Ф.Скорины

Поступило 18.09.2000