

УДК 543.253:546.47:546.711

Групповое концентрирование и количественное определение микроэлементов в природных рассолах Белорусского Полесья

Е.Л.СМОЛИК

Исследования многих объектов окружающей среды, природных рассолов требуют проведения многоэлементного определения. При проведении аналитических анализов возникает необходимость устранения помех, связанных с многоэлементностью пробы, повышения избирательности определения: маскировки мешающих компонентов, изменения степени окисления макроэлемента или микроэлемента, т.е. создания условий, в которых основной компонент и прочие микроэлементы не влияли бы на результаты. Такие условия достигаются концентрированием. Для разделения и концентрирования используют экстракцию, осаждение и соосаждение, сорбционные и электрохимические методы. Успех применения каждого метода зависит от того, насколько правильно выбраны условия, обеспечивающие количественный переход нужного компонента в одну из фаз, либо, если это гомогенная система, какого-либо компонента в определенной части системы [1]. Достоинством концентрирования считается снижение относительных пределов обнаружения микроэлементов; оно обеспечивает выделение микроэлементов из большой навески; на стадии концентрирования удобно вводить внутренние стандарты, если они необходимы, или дозированные количества микроэлементов, если количественный анализ осуществляется методом добавок. Применение концентрирования к природным рассолам требует решение проблемы как группового, так и индивидуального выделения микроэлементов.

Целью настоящих исследований явилась разработка метода группового концентрирования и определения микроэлементов в природных рассолах Белорусского Полесья.

Глубинные подземные воды Припятского бассейна – это хлоридные рассолы межсолевого, подсолевого карбонатного и подсолевого терригенного водоносных комплексов. Они характеризуются высоким содержанием хлоридов магния, кальция, брома, йода, аммония, множества редких и рассеянных элементов. Минерализация рассолов варьирует в пределах 300-485 г/л. При минерализации свыше 300 г/л рассолы микробиологически стерильны [2]. О составе и многообразии входящих в рассолы микроэлементов можно судить по следующим показателям:

Макроэлементы: $MgCl_2$ – 47-55 г/л, $CaSO_4$ – 0,2-0,3 г/л, $CaCl_2$ – 203-209 г/л, $NaCl$ – 75-118 г/л, $MgBr_2$ – 5-8 г/л, KCl – 28-33 г/л.

Микроэлементы: I – 10-12 мг/л, Br – 73-105 мг/л, Cu – 12-16 мг/л, Fe – 350-500 мг/л, Cs – 2-3 мг/л, Sr – 2300-2500 мг/л, Li – 40-85 мг/л, Pb – 45-60 мг/л, Zn – 18-40 мг/л, Mn – 180-224 мг/л, Co – 0,3-0,5 мг/л, Cr – 0,5-0,7 мг/л, Ni – 1,2-1,5 мг/л, при минерализации 375-450 г/л [3].

Высокие содержания ряда элементов позволяют рассматривать рассолы Припятского прогиба в качестве ценного минерального сырья.

Для группового концентрирования использовали выделение микроэлементов методом соосаждения. Среди способов соосаждения наибольшее распространение получили два: осаждение специально вводимого вещества, образующего с избытком осадителя коллектор (носитель) микрокомпонента, и частичное осаждение матрицы, которая и служит коллектором для осаждаемых элементов. Для соосаждения микроэлементов использовали аморфные осадки с большой активной поверхностью – гидроксиды, карбонаты, оксалаты.

Для изучения возможности выделения микроэлементов из природных рассолов использованы рассолы с общей минерализацией 272-373 г/л, при небольшом варьировании pH содержание кальция в которых колебалось в широких пределах от 48,4 до 91,3 г/л. Высокое содержание ионов кальция в природных высокоминерализованных водах позволяет проводить соосаждение микроэлементов на осадке карбоната кальция, который при оседании за-

хватывает (химически, сорбционно, механически) следы элементов, подвергаемых выделению.

Предварительно полярографически было определено содержание микроэлементов в пластовых водах. Исследования проводили на полярографе ПУ-1 в режиме трапецеидальной развертки поляризующего напряжения с использованием ртутного капельного электрода. Потенциалы фиксировали относительно донной ртути. Предварительно образцы природных рассолов объемом 0,2 мл упаривали на песчаной бане, остаток обрабатывали смесью концентрированных соляной и азотной кислот (соотношение 3:1) для перевода определяемых металлов в раствор и удаления органических компонентов. Определение меди и цинка проводили на хлоридно-аммиачном фоне [4]. При pH=1 ионы меди восстанавливаются с потенциалом -0,3в, предел обнаружения $1,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, с увеличением pH чувствительность определения снижалась; при повышении pH до 5,2 цинк восстанавливается с четко выраженным потенциалом на полярограмме при потенциале -1,2в. Присутствие больших количеств железа, искажает результаты определения вследствие соосаждения ионов цинка с образующимся гидроксидом железа (III). Для устранения влияния ионов железа (III) на количественное определение цинка проводили маскировку железа 1М раствором аскорбиновой кислоты.

Наибольшую трудность вызвало полярографическое определение железа. Нами была исследована возможность определения железа с использованием различных фоновых электролитов. Оксалатный фон особенно удобен для определения железа, так как оба процесса – восстановления Fe^{3+} и окисления Fe^{2+} протекают обратимо при потенциале -0,38в [5]. Предел обнаружения $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Однако, на данном фоне определению железа мешают ионы меди, которые восстанавливаются с ионами железа одним пиком с потенциалом -0,34в.

Для определения железа на цитратном фоне, катионы трехвалентного железа предварительно восстанавливали сульфитом натрия при нагревании. На фоне 0,2н цитрата аммония двухвалентное железо определяется в виде цитратных комплексов ($K_{нест} = 10^{-4}$) при потенциале -1,56в. С повышением pH до 7 чувствительность определения повышается. Определяемые концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Оптимальным фоном для определения железа оказался щелочной раствор триэтанолamina. На данном фоне катионы железа образуют отчетливо выраженный пик при потенциале -1,0в, предел обнаружения $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, определению не мешают катионы меди и цинка в соотношении 1:1000. Во избежание образования осадка гидроксида кальция, проводили маскировку ионов кальция трилоном Б.

Результаты полярографического определения меди, цинка, железа в природных рассолах представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание микроэлементов в высокоминерализованных пластовых водах (мг/л)

Скважина	pH	Минерализация, г/л	Ca, мг/л	Cu, мг/л	Zn, мг/л	Fe, мг/л
Борисовская	5,0	271,6	51867,5	8,02±0,1	21,1±0,2	56,3±0,6
Н-Давыдовская	5,0	312,5	48356,5	9,58±0,1	22,0±0,3	92,8±0,8
Н-Кнышевичская	5,5	343,6	68210,2	14,9±0,2	29,0±0,3	71,3±0,5
Н-Кнышевичская	5,0	362,2	91332,3	8,83±0,1	13,3±0,1	96,3±0,7
Н-Кнышевичская	6,0	373,4	89406,5	21,9±0,3	27,1±0,2	127,4±0,8

Для определения степени извлечения коллектора было проведено осаждение катионов кальция 1М раствором карбоната натрия (при различном соотношении ионов кальция и карбонат-ионов) pH поддерживалось на уровне 6-8, так как осаждение микроэлементов происходит в этих пределах. Результаты осаждения ионов кальция представлены в таблице 2.

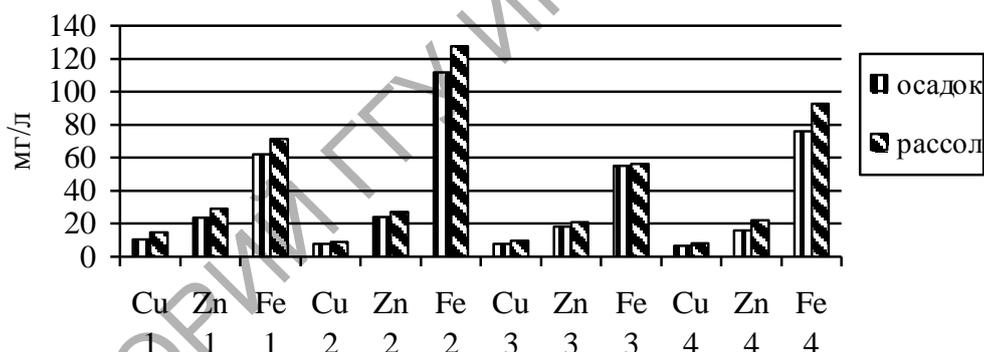
Таблица 2

Осаждение ионов кальция из природных рассолов (V пробы = 10 мл)

Исходная концентрация Ca^{2+} в р-ре, г/л	Соотношение между Ca^{2+} и CO_3^{2-}	V 1M Na_2CO_3 взятого для осаждения, мл	Масса практ. полученного CaCO_3 , г	Степень извлечения, %
91,33	1:1,0	24,0	1,8240	79,9
89,41	1:1,1	24,0	1,8782	84,0
68,21	1:1,1	19,0	1,5486	90,8
51,87	1:1,1	14,0	1,0628	81,9
48,36	1:1,2	14,0	1,1729	97,0

Соосаждение микроэлементов с коллектором в виде карбоната кальция проводили по следующей методике. В коническую колбу, объемом 100 мл, переносили 10 мл исходного рассола. Затем в два приема при тщательном перемешивании добавляли необходимое количество карбоната натрия. Для созревания осадка раствор оставляли на 1,5-2 часа, затем фильтровали с использованием бумажного фильтра "синяя лента". Осадок промывали дистиллированной водой с добавлением нескольких капель 0,1н раствора карбоната натрия, высушивали в сушильном шкафу при температуре 105-110⁰С в течение 20 мин. При данных условиях микроколичества меди, цинка, кобальта осаждаются в виде основных солей переменного состава, марганца – в виде карбонатов, железа – в виде гидроксидов. Результаты соосаждения микроэлементов на осадке карбоната кальция представлены на рисунке.

Результаты сосаждения меди, цинка и железа с карбонатом кальция из природных рассолов



Использование в качестве осадков солей слабых кислот позволяет выделить из рассолов достаточно большое количество элементов. Так, нерастворимые в воде карбонаты и фосфаты образуют большинство металлов (за исключением щелочных). При использовании оксалатов, по причине комплексообразования, такие элементы, как медь ($[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $K_{\text{нест}} = 5,0 \cdot 10^{-11}$); железо ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $K_{\text{нест}} = 6,3 \cdot 10^{-21}$) осадить не удастся. Таким образом, используя тот или иной осадитель можно менять гамму осаждаемых элементов, тем самым увеличивая избирательность концентрирования и разделения.

Осаждение микроэлементов с использованием гидроксидов проводили по Плотникову с сотрудниками. Содержание железа и магния во много раз превышает содержание микроэлементов, поэтому указанные элементы выступают в качестве смешанных коллекторов. Исследования показали, что соосаждение меди, цинка, марганца с осадками гидроксидов железа и магния зависит от pH среды, состава и концентрации солевого фона.

Соосаждение компонентов начиналось при pH раствора > 3, отвечающем условиям гидролиза микрокомпонента, причем с ростом pH полнота выделения увеличивается. Основной осаждаемой формой, по нашему мнению, является нейтральный гидроксокомплекс типа $\text{Me}(\text{OH})_n$. В области pH раствора, когда микроэлементы присутствуют в виде заряженных форм, соосаждение обусловлено тем, что он вступает в кислотно-основное взаимодействие с

коллектором. Микроэлементы гидролизуются в поверхностных слоях коллектора, образуя в конечном счете нейтральный гидросокомплекс [6]. Максимальное соосаждение гидролизующего элемента с гидроксидом железа достигалось при значениях рН среды, отвечающих образованию микроэлементов самостоятельной твердой фазы.

Таблица 3

Расчеты оптимальных рН соосаждения микроэлементов

Определяемый элемент	Концентрация микроэлемента	Интервалы рН
Fe	$2,26 \cdot 10^{-3}$	2,2-3,5
Cu	$2,2 \cdot 10^{-4}$	6,0-7,2
Zn	$3,6 \cdot 10^{-4}$	6,8-8,1
Mg	0,5	7,7-10,5
Ni	$2,37 \cdot 10^{-5}$	7,7-8,4
Mn	$7,0 \cdot 10^{-3}$	8,7-10,6
Co	$6,78 \cdot 10^{-6}$	9,7-10,2
Ca	1,7	11,25
Sr	0,026	13,04

Метод концентрирования с использованием гидроксидов элементов позволяет при последовательном увеличении рН раствора выделить из природных рассолов несколько групп элементов, при рН=5-8 будут осаждаться железо, медь, цинк и частично магний; при рН=9-11 – кобальт, марганец, магний, никель; при рН=11-13 – кальций; при рН>13 – стронций.

Исследования показали, что используя индивидуальные или смешанные коллекторы с большой активной поверхностью, можно получить различные группы комплексов микроэлементов. При осаждении карбонатом кальция получают минеральный комплекс содержащий медь, цинк, железо, кальций, магний; использование в качестве коллектора оксалата кальция дает микрокомплекс содержащий цинк, марганец, кобальт, кальций, магний; смешанный коллектор, содержащий гидроксиды магния и железа позволяет выделить варьированием рН комплексы микроэлементов без стронция.

Abstract

E.L. Smolik. Group Concentration Of Microelements And The Determination Of Their Amount In Natural Brines Of The Belarusian Polesye Area // Proc. Gomel State Univ., 4 Biology (2001)

The auther has worked out and developed the method of polarographic determination of microelements in natural brines. Having applied the method of co-sedimentation she studied a group concentration of microelements using both individual and mixed.

Литература

1. Злотников Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. – М.: Химия, 1992. – 284с.
2. Закономерности распространения и формирования металлоносных рассолов / Голева Г. А., Горикова М.В. и др. – М.; 1981. – 264с.
3. Пролесковский Ю.А., Свириденко В.Г., Алтшуллер П.Г., Пантелеева С.М. Состояние и проблемы аналитического контроля, возможности практического использования природных рассолов // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе. – Минск, 1996. – С.192–201.

4. Свириденко В.Г., Пролесковский Ю.А. одновременное полярографическое определение меди, свинца, молибдена, цинка в природных водах // Химия и технология воды. – 1989, т.11, №7, – С.609–610.

5. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – С. 355–359.

6. Mullen J.D. – Talanta, 1976, v.23, №11–12, p.846–848.

Гомельский государственный
университет им.Ф.Скорины

Поступило 31.10.2000

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ