



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

12-87-212

С.В.Шишкин, С.Н.Дмитриев

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ
И ТАЛЛИЯ В ПРИРОДНЫХ РАССОЛАХ

Направлено в "Журнал аналитической химии"

1987

При микроэлементном анализе рассолов, как правило, применяют нейтронно-активационный, гамма-активационный и рентгено-флуоресцентный методы в сочетании с предварительным концентрированием (соосаждение, сорбция, выпаривание)^{/1,2/}. В работах^{/3,4/} описано прямое определение концентраций Pb и Cd с помощью полярографии. Ввиду сложного химического состава анализируемых сред практически для каждого определяемого элемента необходима разработка конкретной методики.

В последние годы для анализа пресных и морских вод наиболее широко применяют инверсионную вольтамперометрию (ИВА). Метод позволяет проводить одновременное определение Pb и Cd (а также Zn и Cu) непосредственно в исследуемых растворах с пределом обнаружения не хуже 1 мкг/л^{/5/}, что на 1-2 порядка превышает возможности отмеченных выше методов. Определению таллия методом ИВА посвящено значительно меньшее число работ^{/5-8/}. Причина этого — близость потенциалов анодного растворения Tl и Cd, что приводит к перекрытию их пиков на анодной поляризационной кривой (1- φ)^{/6/}. Поэтому при определении Tl предварительно проводят его концентрирование сорбцией на анионите^{/7/} или соосаждением с гидроксидом магния^{/6/}, а разделения пиков достигают заменой фонового электролита^{/8/}.

Настоящая работа посвящена разработке методики инверсионно-вольтамперометрического определения Pb, Cd и Tl в природных рассолах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализировали пробы рассола, отобранные на термальных источниках п/о Челекен (Юго-Восточный Каспий). Минерализация рассолов 200-250 г/л (Na, Ca, MgCl₂), содержание органических веществ 10 мг/л^{/3/}. При отборе рассол фильтровали через ядерные лавсановые мембраны с диаметром пор 0,45 мкм^{/9/} для отделения взвешенных частиц и подкисляли HCl до pH 2 во избежание гидролиза Fe(III).

Инверсионно-вольтамперометрическое определение содержания Pb, Cd и Tl выполняли на полярографе ПУ-1 с регистратором ПДП-4-002. Использовали электроды: рабочий — импрегнированный графитовый^{/10/}, вспомогательный — стеклоуглеродный, сравнения — хлоридсеребряный ЭВЛ-1М4. Объем электрохимической ячейки и, соответственно, анализируемой пробы составлял 40 мл. Перед анализом в пробу добавляли 0,5 мл 10⁻³ М раствора Hg(NO₃)₂. Мешающий анализу растворенный кислород удаляли продувкой раствора азотом. Графитовый электрод

Результаты определения концентраций элементов
в пробах рассола (мг/л)

	Pb			Cd			Tl		
	n	c	s _r	n	c	s _r	n	c	s _r
Исходный рассол	9	1,60	0,25	9	0,33	0,30	..*	..*	..*
Окисление HNO ₃	7	1,70	0,15	7	0,65	0,15	..*	..*	..*
УФ-облучение	5	1,80	0,04	5	0,70	0,05	..*	..*	..*
Сокристаллизация	5	1,80	0,03	5	0,66	0,04	5	0,060	0,10

* Пики анодного растворения Tl и Cd не разделены.

поляризовали в постоянно перемешиваемом растворе при потенциале -1,2 В в течение 1 мин при определении Pb и Cd; при $\varphi = -1,0$ В в течение 5 мин при определении Tl. Через 20 с после окончания накопления регистрировали 1- φ кривую в интервале от -1,2 (-1,0) В до -0,2 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. После каждого измерения электрод очищали электрохимически при потенциале +0,2 В в течение 1 мин в перемешиваемом растворе. Потенциалы пиков анодного растворения Tl, Cd и Pb были равны соответственно -0,72; -0,79; -0,53 В. Содержание микроэлементов определяли методом стандартных добавок. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации "хч" и дважды перегнанную с щелочным раствором KMnO₄ воду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При анализе исходных проб рассола в описанных выше условиях концентрации определены равными: Pb — 1,60 мг/л, Cd — 0,33 мг/л, относительное стандартное отклонение (n = 9) соответственно 0,25 и 0,30. При этом пики Cd и Tl на кривой 1- φ перекрывались, т.е. приведенное значение концентрации Cd завышено и включает концентрацию Tl(1). Плохая воспроизводимость результатов объясняется пассивацией рабочего электрода имеющимися в рассоле органическими примесями (адсорбция ПАВ)^{11,12/}. Во избежание этого в последующих опытах проводили разрушение органических соединений: 1) кипячением 40 мл рассола в течение 30 мин с добавлением 0,5 мл концентрированной азотной кислоты^{11/}; 2) ультрафиолетовым (УФ) облучением пробы рассола^{12/} от ртутной лампы мощностью 250 Вт в течение 1 часа в кварцевой кювете при непрерывном перемешивании.

Для разделения Tl и Cd нами предложено использовать количественную сокристаллизацию последнего с осадком NaCl, образующимся при частичном упаривании рассола^{13/}. Пробу рассола объемом 80 мл помещали в термостат и при температуре 90°C упаривали до 60 мл. Пересыщение снимали интенсивным перемешиванием при быстром охлаждении раствора до комнатной температуры. Выкристаллизовавшийся осадок NaCl (около 1,5 г) фильтрацией отделяли от маточного раствора и растворяли в 40 мл H₂O. Маточный раствор доводили водой до исходного объема.

Пробы рассола после разрушения органических соединений и раствору, полученные при разделении Tl и Cd сокристаллизацией с NaCl, анализировали ИВА-методом. Полученные значения концентраций элементов (в пересчете на 1 л исходного рассола) и значения относительных стандартных отклонений (s_r) при числе параллельных опытов n приведены в таблице. Значения концентраций Pb в рассоле при его определении в различных пробах (исходный рассол, рассол после кипячения с HNO₃ и УФ-облучения) в пределах доверительного интервала

0,95 совпадают. В случае Cd полученное при исследовании исходного рассола значение его концентрации примерно в 2 раза ниже по сравнению с определенным после разрушения органических примесей, т.е. ≈ 50% кадмия в рассоле связано в металлоорганические соединения. Кипячение рассола с HNO₃ приводит к их разрушению. Однако значение s_r показывает, что полного разрушения пассивирующих рабочий электрод органических примесей не происходит.

При исследовании проб рассола после УФ-облучения наблюдали заметное увеличение высоты пиков анодного растворения Pb и Cd, т.е. увеличение коэффициента чувствительности; относительное стандартное отклонение не превышало 0,05.

Исследование продуктов упаривания рассолов ИВА-методом показало, что в описанных выше условиях наблюдается полная сокристаллизация Cd и Pb. Органические примеси при этом остаются в маточном растворе. После их разрушения УФ-облучением маточный раствор анализировали ИВА-методом. Содержание Tl определено равным (0,060 ± ± 0,006) мг/л, Pb — 5 мкг/л. Содержание кадмия в маточном растворе определено радиометрически (Cd - 115 м) и составило 1 мкг/л. Полноту сокристаллизации Cd определяли также в экспериментах по упариванию раствора 250 г/л NaCl с концентрацией Cd 1 мг/л. Содержание Cd в маточном растворе не превышало 1 мкг/л (на кривой 1- φ в области от -1,0 до 0,6 В пиков анодного растворения Cd не наблюдали). В аналогичных опытах изучали поведение Tl. В указанных условиях Tl количественно оставался в маточном растворе. С учетом этого правомерно относить полученные значения содержаний Cd и Pb в растворе NaCl и Tl в маточном растворе к их концентрациям в исходном растворе. Изложенное выше позволяет рекомендовать сокристаллизацию с NaCl не только при анализе рассолов на Tl, но и для предварительного выделения и концентрирования Cd и Pb с целью их ИВА-определения.

ВЫВОДЫ

Разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения свинца, кадмия и таллия в природных хлоридно-натриевых рассолах. Методика включает предварительное выделение Pb и Cd из рассола сокристаллизацией при упаривании с осадком NaCl и его последующий анализ; определение Tl проводят в маточном растворе после его УФ-облучения. Относительное стандартное отклонение ($n = 5$) равно 0,05 (Pb, Cd) и 0,10 (Tl) при определении их концентраций на уровне 0,1-5 мг/л (Pb, Cd) и 0,02-0,2 мг/л (Tl). При анализе природных рассолов только на содержание Pb предварительного выделения не проводят, а органические примеси разрушают УФ-облучением, относительное стандартное отклонение ($n = 5$) 0,04 при содержаниях Pb в рассоле 1-5 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.
2. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М.: Химия, 1986.
3. Лебедев Л.М., Никитина И.Б. Челекенская рудообразующая система. М.: Наука, 1983.
4. Дворов В.И. Термальные воды Челекена и геохимические особенности их формирования. М.: Наука, 1975.
5. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.
6. Шевченко Л.В., Портретный В.П., Чуйко В.Т. – Журнал аналит. химии, 1977, т.32, №7, с.1448.
7. Riley J.P., Siddiqui S.A. – Anal. Chim. Acta, 1986, v.181, p.117.
8. Batley G.E., Florence T.M. – J. Electroanal. Chem., 1975, v.61, p.205.
9. Флеров Г.Н. – Вестник АН СССР, 1984, №4, с.35.
10. Ройзенблат Е.М. Авт. свид. СССР №312620. – ОИПОТЗ, 1971, №26.
11. Florence T.M., Batley G.E. – Talanta, 1977, v.24, p.151.
12. Batley G.E., Farrar G.J. – Anal. Chim. Acta, 1978, v.99, p.283.
13. Базаркина Т.В., Дмитриев С.Н. Авт. свид. СССР № 1096572. – ОИ, 1984, №21.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 апреля 1987 года.

Шишкин С.В., Дмитриев С.Н.

12-87-212

Инверсионно-вольтамперометрическое определение свинца, кадмия и таллия в природных рассолах

Разработана методика инверсионно-вольтамперометрического определения свинца, кадмия и таллия в природных хлоридно-натриевых рассолах. Методика включает предварительное выделение Pb и Cd из рассола сокристаллизацией при упаривании с осадком NaCl и его последующий анализ; определение Tl проводят в маточном растворе после УФ-облучения. Относительное стандартное отклонение ($n = 5$) равно 0,05 (Pb, Cd) и 0,10 (Tl) при определении концентраций на уровне 0,1-5 мг/л (Pb, Cd) и 0,02-0,2 мг/л (Tl). При анализе природных рассолов только на содержание Pb предварительного выделения не проводят, а органические примеси разрушают УФ-облучением; относительное стандартное отклонение ($n = 5$) 0,04 при содержаниях Pb в рассоле 1-5 мг/л.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.
Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод авторов

Shishkin S.V., Dmitriev S.N.

12-87-212

Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead, Cadmium and Thallium in Natural Brines

The method of determination of lead, cadmium and thallium by anodic stripping voltammetry in natural sodium chloride brines is developed. The method involves the preliminary extraction of Pb and Cd from brine by their co-crystallization with sodium chloride formed during evaporation, and its subsequent analysis. The determination of Tl is carried out in mother solution after ultraviolet irradiation. The relative standard deviation ($n = 5$) is equal to 0.05 (Pb, Cd) and 0.10 (Tl) when the elements concentrations are determined at levels of 0.1-5 mg/l (Pb, Cd) and 0.02-0.2 mg/l (Tl). No preliminary extraction is carried out in the analysis of natural brines for lead concentration alone. Organic admixtures are destroyed by UV irradiation. In this case the relative standard deviation ($n = 5$) is equal to 0.04 for a lead concentration in brine of 1 to 5 mg/l.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987