

ИОНООБМЕННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ. СОСТОЯНИЕ, ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ. ЧАСТЬ 1.

Показаны преимущества и определен ряд сорбентов для ионообменного концентрирования тяжелых металлов при РФА водных объектов. Намечены направления работ по синтезу сорбционных материалов, изучению их свойств, оптимизации сорбционных методик.

Ключевые слова: ионообменное концентрирование, рентгенофлуоресцентный анализ, селективность, тяжелые металлы, сорбенты, водные объекты.

О.В. Полевич, А.Б. Нечепоренко, О.В. Шперер. ІОНООБМІННЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ. СТАН, ПРОБЛЕМИ ТА ПЕРСПЕКТИВИ. ЧАСТИНА 1. Показані переваги й визначено ряд сорбентів для іонообмінного концентрування важких металів при РФА водних об'єктів. Намічені напрямки робіт із синтезу сорбційних матеріалів, вивчення їх властивостей, оптимізації сорбційних методик.

Ключові слова: іонообмінне концентрування, рентгенофлуоресцентний аналіз, селективність, важкі метали, сорбенти, водні об'єкти.

O.V. Polevich, A.B. Nepochorenko, A.V. Shperer. ION-EXCHANGE CONCENTRATION OF HEAVY METALS FOR X-RAY ANALYSIS FROM WATER OBJECTS. A CONDITION, PROBLEMS AND PROSPECTS. A PART I. Advantages are shown and a number of sorbents for ion-exchange concentration of heavy metals is determined at X-ray analysis of water objects. Directions of works on synthesis of sorbition materials, to studying of their properties, optimization sorbition techniques are planned.

Keywords: ion-exchange concentration, X-ray analysis, selectivity, heavy metals, sorbents, water objects.

Для осуществления контроля элементного состава природных вод и сточных вод на всех ступенях очистки необходимо проведение анализа как сильно разбавленных растворов (каковыми являются природные воды), так и относительно концентрированных растворов (сточные воды). Из трех основных требований, предъявляемых к аналитическим методам – чувствительность, точность, селективность, - в анализе воды важнейшим является селективность.

Важным моментом является выбор рациональных методов концентрирования тяжелых металлов, обеспечивающих повышение их содержания в анализируемой пробе в 100÷1000 раз, т.е. на 2-3 порядка. Такой диапазон коэффициентов концентрирования позволяет применить РФА для определения содержания тяжелых металлов в водных объектах, т.к. значения их концентраций после очистки и уровней предельно допустимых концентраций (ПДК) от 10^{-5} до 10^{-7} % [1], а значения порогов чувствительности серийных рентгенофлуоресцентных приборов находятся в пределах 10^{-3} ÷ 10^{-4} %. Особое внимание следует обратить на селективность выбираемого метода концентрирования, т.к. малая селективность метода приводит к очень большим систематическим ошибкам в

результатах. Величины коэффициентов концентрирования 10^2 ÷ 10^3 и хорошая селективность по отношению к ионам переходных металлов могут быть достигнуты при реализации сорбционного метода концентрирования с использованием различных хелатообразующих сорбентов, а также способа электрохемосорбции. Кроме того, эти методики дают возможность создания автоматических концентраторов, предназначенных для совместной работы с рентгенофлуоресцентными анализаторами [2].

При проведении концентрирования на ионообменных смолах необходимо, прежде всего, выбрать смолу, которая обеспечит максимальную степень извлечения элементов в анализируемом объекте. При этом необходимо учитывать:

- природу анализируемого объекта;
- качественный состав анализируемой системы;
- необходимую степень концентрирования;
- метод конечного определения концентрации микрокомпонентов;
- селективность данного ионообменника к поглощаемым ионам;
- емкость ионита;
- скорость сорбции и десорбции.

В ряде случаев определяющее значение могут иметь и другие критерии, такие как возможность концентрирования в специальных условиях (например, радиационное воздействие), продолжительность стадии концентрирования, возможность автоматизации методики, доступность оборудования и т.д.

Немаловажным фактором является выбор аналитического окончания. При использовании в качестве метода конечного определения рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) основными критериями выбора методики концентрирования являются:

- природа определяемых компонентов;
- высокая степень концентрирования, определяемая соотношением между пределом обнаружения метода и средним содержанием определяемых элементов;
- метрологические характеристики методики концентрирования;
- агрегатное состояние концентрата.

Выбор критериев обусловлен следующими основными характеристиками РФА:

- сравнительно высокий предел обнаружения;
- зависимость чувствительности и точности от порядкового номера элемента;
- предпочтительность определения в твердой и по возможности однородной пробе.

Определение элементов в объектах окружающей среды методом РФА накладывает дополнительные требования:

- простота аппаратного оформления методики концентрирования;
- возможность проведения концентрирования в нестационарных условиях и в автоматическом режиме;
- достаточно высокие метрологические характеристики методики концентрирования в широком интервале концентраций.

Исходя из вышеизложенных требований, рассмотрим возможность применения ионообменных материалов для концентрирования микроколичеств ионов переходных металлов из растворов с большим содержанием различных солей. К таким объектам относятся природные и сточные воды.

Давно известны такие сильнокислотные катиониты как КУ-2 и его зарубежные аналоги, применяемые в анализе микрокомпонент природных вод [3]. К достоинствам этих катионитов следует отнести такие показатели, как широкий рабочий интервал рН (от 1 до 13) и высокие скорости сорбции и десорбции, а к недостаткам – отсутствие селективности по отношению к ионам переходных металлов. Сорбция ионов переходных металлов на этих катионитах уменьшается с увеличением ионной силы раствора [4]. Это подтверждает нецелесообразность использования их для концентрирования растворов с высоким общим содержанием солей.

Также трудно решить задачу селективного концентрирования ионов переходных металлов из растворов с высоким содержанием солей на слабокислотных катионитах типа КБ-2, КБ-4 и др. Кроме того, эти катиониты имеют более узкий рабочий интервал рН (7÷14), т.е. эта группа ионитов неприменима к кислым средам. Слабокислотные катиониты применяются для определения микрокомпонентов слабоминерализованных вод.

Сильноосновные аниониты АВ-17, АП-2 находят широкое применение в основном для разделения многих металлов, предварительно переведенных в форму анионных комплексов [5].

Поставленным в настоящей работе задачам в большой степени удовлетворяют слабоосновные аниониты АН-22, АН-25, АН-31 и другие, которые проявляют высокую избирательность к ионам Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и другим переходным металлам за счет комплексообразования с аминогруппами, содержащимися в матрице ионита. Закономерности комплексообразования переходных металлов с низкоосновными анионитами изучены, систематизированы и обобщены в работе [6]. Ионы непереходных металлов этой группы ионитов не поглощаются. Это дает возможность разработать методики селективного концентрирования некоторых компонентов вод слабоосновными анионитами. Следует подчеркнуть, что увеличение ионной силы раствора не только не подавляет сорбцию микроэлементов, а, наоборот, увеличивает ее. Это подтверждено экспери-

ментально и позволяет утверждать, что сорбция микроколичеств переходных металлов из природных и сточных вод наиболее перспективны именно на низкоосновных анионитах [6].

Синтезированы волокнистые слабоосновные сорбенты, такие как ВИОН, АН-3, АН-31(В), которые имеют высокоразвитую поверхность и характеризуются повышенной (по сравнению с гелевыми ионитами) кинетикой сорбции и десорбции. Это облегчает регенерацию сорбента, сокращает время концентрирования, а также позволяет легко готовить однородные тонкие ($d \sim 0,5$ мм) образцы-излучатели для дальнейшего рентгенофлуоресцентного определения сорбированных микроэлементов.

Широкое применение в анализе воды находят зернистые сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом и иминодиацетатными функциональными группами (Chelex-100, Dawex A-1, Wofatit MC 50) [7-8]. К преимуществам сорбентов этого типа относятся высокая избирательность и сорбционная емкость по отношению к ионам переходных металлов, а в качестве основного недостатка следует назвать замедленную кинетику сорбции и десорбции.

Макропористая структура зернистых сорбентов способствует существенному улучшению кинетических характеристик сорбентов и, поэтому, макропористые сорбенты с различными функциональными группами находят все более широкое применение в анализе воды.

Волокнистые сорбенты на основе полиакрилонитрильного, поливинильного и

других волокон по сорбционной емкости практически не уступают зернистым сорбентам (а иногда и превосходят их) с аналогичными функциональными группами. В то же время, волокнистые сорбенты имеют высокоразвитую поверхность и, как следствие, характеризуются высокими скоростями сорбции и десорбции. Доступность функциональных групп, менее жесткая структура матрицы обуславливают еще ряд преимуществ волокнистых сорбентов: упрощенная методика подготовки, легкость регенерации, высокая воспроизводимость основных параметров и т.д. Эта группа сорбентов является, очевидно, самой перспективной для решения задачи концентрирования переходных металлов из природных вод [5].

Следует отметить, что работа по целенаправленному синтезу сорбционных материалов с заранее заданными свойствами начата сравнительно недавно. Основное внимание уделяется синтезу новых высокоэффективных сорбентов, пригодных для решения тех или иных практических задач. Изучению основных сорбционных и кинетических свойств сорбентов, теоретическому обоснованию процесса концентрирования, вопросу оптимизации сорбционных методик пока внимания уделяется недостаточно. Это затрудняет выбор сорбента и методики концентрирования для решения той или иной конкретной практической задачи, вынуждает проводить большой объем предварительных исследований для обоснования выбора сорбента и методик концентрирования.

Литература

1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – С. 448.
2. Антонов С.В., Полосухина Л.А., Полевич О.В. Особенности подготовки пробы сточных вод для автоматического элементного анализа с применением метода рентгенофлуоресценции. // В кн. «Совершенствование автоматического контроля качества вод и разработка автоматизированных систем управления». – ВНР, Будапешт, 1988. – С. 2-3.
3. Самуэльсон О. Ионнообменные разделения в аналитической химии. – М.-Л.: Химия, 1982. – С. 405.
4. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Бойко Э.Т. Влияние ионной силы раствора на сорбционные свойства ионитов // Сорбция и хроматография. – М.: Наука, 1979. – С. 119-122.
5. Чащина О.В. Ионнообменное концентрирование в анализе микропримесей. – Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1980. – 95 с.
6. Валова В.Д. Комплексообразование переходных металлов с низкоосновными анионитами: Докт. дисс. – М.: ИФХ АН СССР, 1988. – 147 с.
7. Kingstun H.M., Barnes J.L., Brady T.L. X-Ray Spectrometry trace of metals in liquid sample on collubase filters with Dawex Al resine. – Anal. Chem., 1981, V. 50, № 9, p. 2064-2074.

8. Kingstun H.M., Pella P.A. Preconcentration of metals in Environmental and Biological Samples by Cation Exchange Resin Filters for X-ray Spectrometry. - Anal. Chem., 1985, V. 93, № 2, p. 223-227.

УДК 622.691.24

В.В. Самойлов, О.Ю. Овсянніков
УкрНДІгаз

ГІДРОГЕОЛОГІЧНИЙ КОНТРОЛЬ ЗА ВЕРТИКАЛЬНОЮ ГЕРМЕТИЧНІСТЮ НА ГАЗОСХОВИЩАХ “КИЇВТРАНСГАЗ”

Наведені фонові гідрогеологічні умови контрольних горизонтів Олишівського, Червонопартизанського і Солохівського газосховищ. Визначені головні зміни у показниках контрольних горизонтів й оцінена герметичність пластів-резервуарів.

Ключові слова: підземні газосховища, контрольні горизонти, герметичність.

В.В. Самойлов, О.Ю. Овсянніков. ГИДРОГЕОЛОГИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ГЕРМЕТИЧНОСТИ НА ГАЗОХРАНИЛИЩАХ “КИЕВТРАНСГАЗ”. Приведены фоновые гидрогеологические условия контрольных горизонтов Олишевского, Краснопартизанского и Солоховского газохранилищ. Определены главные изменения в показателях контрольных горизонтов и оценена герметичность пластов-резервуаров.

Ключевые слова: подземные газохранилища, контрольные горизонты, герметичность.

V.V. Samoilo, O.Y. Ovsyannikov. HYDROGEOLOGICAL CONTROL OF THE VERTICAL CONTAINMENT OF THE GAS-HOLDERS “KIEVTRANSGAZ”. The background hydrogeological conditions of the control horizons of the Olishevsky, Krasnopartisansky and Solohovsky gas-holders are highlighted. The main changes in the indices of the control horizons are determined and the containment of the layers-reservoirs is estimated.

Keywords: underground gas storages, control horizons, containment.

Управління магістральних газопроводів “Київтрансгаз” експлуатує три підземних сховища газу (ПСГ) Олишівське, Червонопартизанське і Солохівське загальним об’ємом 5,6 млрд. м³ природного газу [1]. Об’єктами зберігання газу на ПСГ є пласти-резервуари, які складаються зі штучних газових покладів та оточуючої їх водонапірної системи. Робота ПСГ спряжена з можливими витоками газу у вертикальному і латеральному напрямках, забрудненням надр та виникненням вибухонебезпечних ситуацій на поверхні. Для контролю за герметичністю на газосховищах виконується комплекс гідрогеологічних, геофізичних і газогеохімічних досліджень.

У зв’язку з цим актуальним є вивчення і дослідження гідрогеологічних умов пластів-резервуарів та розташованих вище водонесних горизонтів, які є контрольними, і виявлення характерних особливостей у їх реакції на циклічну експлуатацію ПСГ. Це найбільш ефективно на відміну від інших методів дозволяє виявити напрямки імовірних вертикальних витоків газу, здійснити екологічний контроль за його роботою. Гідрогеологічні дослідження контрольних горизонтів на підземних газосховищах передбачені правилами створення та контролю за їх експлуатацією [2]. Метою досліджень є оцінка

герметичності пласта-резервуара і покришки.

Олишівське ПСГ є першим на Україні, воно створено у 1964 р. у практично горизонтальній водоносній структурі. Особливістю Червонопартизанського ПСГ є найменша глибина залягання пласта-резервуара, коефіцієнт пластового тиску (Рпл/Руг) на рівні 1,50-1,55 рази та блокова будова [3]. Олишівське та Червонопартизанське газосховища розташовані у північно-західній частині північного борту Дніпровсько-Донецького артезіанського басейна (ДДАБ) у водонесних структурах, які не містили покладів газу. В якості пластів-резервуарів використовуються нижньобатський, верхньобайоський водоносні горизонти, які приурочені до перехідної зони між верхнім і нижнім гідрогеологічними поверхнями. Солохівське ПСГ розташовано у центральній частині ДДАБ. Пласт-резервуар створений у байоському водоносному горизонті, що містив природний газовий поклад і відноситься до нижнього гідрогеологічного поверху.

Основними контрольними горизонтами на зазначених газосховищах є крейдові і верхньоюрські, останні є перехідною зоною між верхнім і нижнім гідрогеологічними поверхнями. Покрівлею штучним газовим