

STEFAN MAGOSZ

ZASTOSOWANIE WYMIENIACZY JONOWYCH
PRZY FOTOMETRYCZNYM OZNACZANIU SODU I POTASU
W DOŁOWYCH WODACH KOPALNI WĘGLA

Streszczenie. Przebadano stężenia sodu i potasu w zasolonych wodach dołowych niektórych kopalń węgla kamiennego. W celu wyeliminowania wpływu wapnia i magnezu, przeprowadzono próby usunięcia tych kationów na wymienniaczach jonowych. Zastosowano anionit Dowex 21 K w postaci kompleksowej uzyskanej drogą przepuszczenia roztworu wersenianu sodu (EDTA) przez kolumnę wymienia cza. Wycieki z kolumn poddano analizie płomieniowej. Stężenie sodu w wodach o wysokim zasoleniu wymaga jednak stosowania dużych rozcieńczeń przed wykonaniem analizy fotometrycznej. Natomiast stężenie potasu we wszystkich próbach o zasoleniu od 1-130 g/l jest odpowiednie. Stwierdzono ponadto, że udział potasu w zasoleniu wód, niezależnie od stężenia jest wielkością prawie stałą, niewiele odbiegającą od wartości 1% równoważnikowego.

Skład chemiczny wód naturalnych waha się w bardzo szerokich granicach. Ilość substancji rozpuszczonych wzrasta od około 300 mg/l w czystych wodach powierzchniowych do przeszło 100 g/l w zasolonych wodach gruntowych (niektóre wody kopalniane). W wodach powierzchniowych udział jonów sodu i potasu jest niewielki (kilka procent), natomiast w miarę wzrostu zasolenia - wzrasta i dochodzi nawet do 95% ogólnej ilości kationów.

Metody oznaczania potasowców w wodzie są bardzo pracochłonne, stąd w normalnej analizie chemicznej wód naturalnych ilości tych kationów najczęściej wylicza się z bilansu jonowego. Ostatnio coraz szersze zastosowanie do oznaczania sodu i potasu znajdują fotometry płomieniowe. Zasada tej metody jest pobudzanie atomów alkaliów do wysłania charakte-

rystycznego dla nich widma emisyjnego w stosunkowo niskiej temperaturze. Promienie widma o określonej długości fali (właściwe dla danego kationu) wyodrębnia się za pomocą filtrów interferencyjnych, po czym dochodzą one do fotokomórki a odpowiedni impuls prądowy odczytuje się na galwanometrze. Jest to metoda szybka i bardzo dokładna.

W wodach naturalnych znajduje się jednak szereg składników przeszkadzających w analizie płomieniowej. Szczególnie wyraźnie wpływa na wyniki analiz obecność jonów wapnia, ponieważ w tych samych warunkach emitują dolne własne widmo; w mniejszym stopniu przeszkadzają jony magnezu oraz niektóre aniony. Próby wyeliminowania tych wpływów doprowadziły do opracowania metodyki tzw. wzorców wewnętrznych. Polega ona na tym, że podczas wykonania krzywych wzorcowych dla sodu i potasu, do roztworów podstawowych dodaje się pewne ilości związków wapnia. Metodę tę stosowali DOJLIDO i KOZIOROWSKI przy oznaczaniu sodu i potasu w niektórych wodach powierzchniowych [1]. Chociaż ilość wapnia dobiera się w stosunkach odpowiadających przeciętnej wodzie powierzchniowej, to jednak przy dodawaniu stałej ilości wapnia, stosunek stężeń $\text{Na}:\text{Ca}$ w poszczególnych wzorcach wahał się od 1:1000 do 1:2. Przy niewielkich stężeniach sodu, do kilkunastu mg/l Na, stwierdzono jednak jeszcze wystarczającą dokładność wyników. Natomiast w wodach o większym zasoleniu, sposób ten nie może być stosowany, gdyż wymagałby sporządzania oddzielnych krzywych wzorcowych dla każdej wody o innym stosunku jonów oznaczanych i przeszkadzających. W tych warunkach naj lepsze wydaje się usunięcie jonów przeszkadzających.

Ostatnic coraz częściej do rozdzielania różnych pierwiastków znajdują zastosowanie wymiennicze jonowe. Próby odzielenia wapnia i magnezu od metali alkalicznych za pomocą jonitów przeprowadzili m.in. SAMUELSON i SJÖSTRÖM [2] oraz RAPP-SIK [3]. Zasadą metody stosowanej przez Samuelsona i Sjöströma było stwierdzenie, że liczne kationy można usunąć z roztworu za pomocą anionitu, którego grupy funkcyjne zostały obsadzone anionami wykazującymi zdolność do tworzenia silnych kompleksów. Jako związki kompleksotwórcze znalazły zastosowanie kwas cytrynowy oraz głównie kwas wersenowy (EDTA) i jego sól dwusodowa.

W czasie przepuszczania wody przez kolumnę anionitową w postaci kompleksowej, jony wapnia i magnezu tworzą kompleks z EDTA, natomiast jony metali alkalicznych przechodzą bez zmian do wycieku z kolumny. Przepuszczając następnie wyciek przez kationit, można zatrzymać wyłącznie kationy sodu i potasu, które po regeneracji kwasem solnym uzyskuje się w postaci czystych roztworów KCl i NaCl.

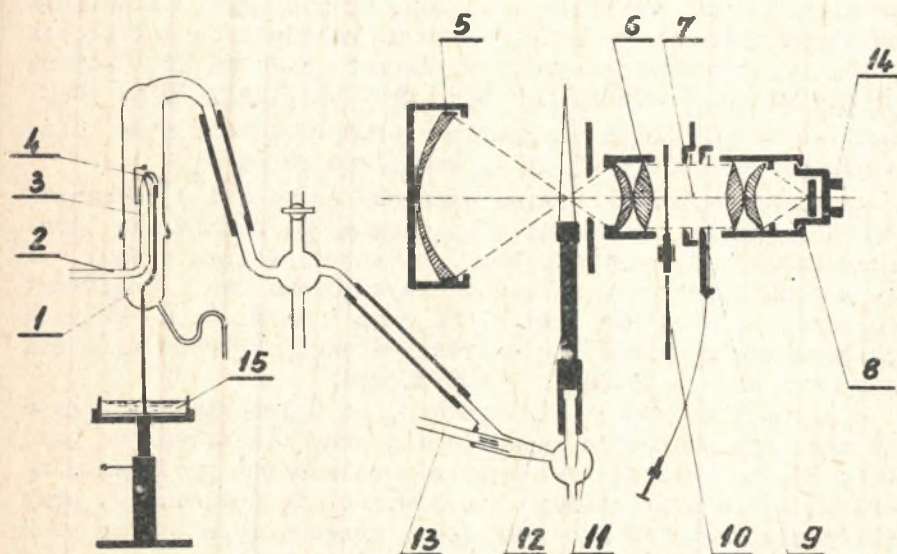
Metoda podana przez Rapp-Sika [3] oparta jest na podobnych zasadach, z tą tylko różnicą, że do kompleksowego oddzielania wapnia stosowano kationit.

W pracy niniejszej zastosowano wspomniane metody rozdzielania kationów do fotometrycznego oznaczania sodu i potasu w zasolonych wodach dołowych kopalni węgla kamiennego.

Część doświadczalna

Aparatura pomiarowa

Do badań stosowano fotometr płomieniowy C. Zeiss, Jena - model III (rys. 1). Do zasilania fotometru paliwem używano



Schemat fotometru płomieniowego

1-rozpylacz, 2-dopływ sprężonego powietrza, 3-dysza powietrza, 4-dysza wodna, 5-zwierciadko wklęsłe, 6-kondensator wielosoczkowy, 7-przesłona irysowa, 8-fotokomórka, 9-zamknięcie przesłony, 10-zmiana filtrów, 11-mieszalnik acetyleny i powietrza, 12-palnik, 13-dopływ acetyleny, 14-do galwanometru, 15-próbka

acetyleny z butli stalowych, a do rozpylania próbek sprężonego powietrza. Ciśnienie acetyleny i powietrza utrzymywano przez cały cykl oznaczeń na jednakowym poziomie i kontrolowano za pomocą odpowiednich dokładnych manometrów.

Jako wymienniczy jonowych zastosowano następujące produkty: 1) silnie zasadowy anionit Dowex 21 K o uziarnieniu 0,2-0,3 mm i zdolności wymiennej 4,5 mval/g; 2) silnie kwaśny kationit Dowex 50 W o uziarnieniu 0,3-0,5 mm i zdolności wymiennej 2,4 mval/g. Wymiany jonowe przeprowadzono metodą dynamiczną, używając w tym celu standardowe kolumny szklane o wysokości wypełnienia 18 cm i średnicy 2 cm.

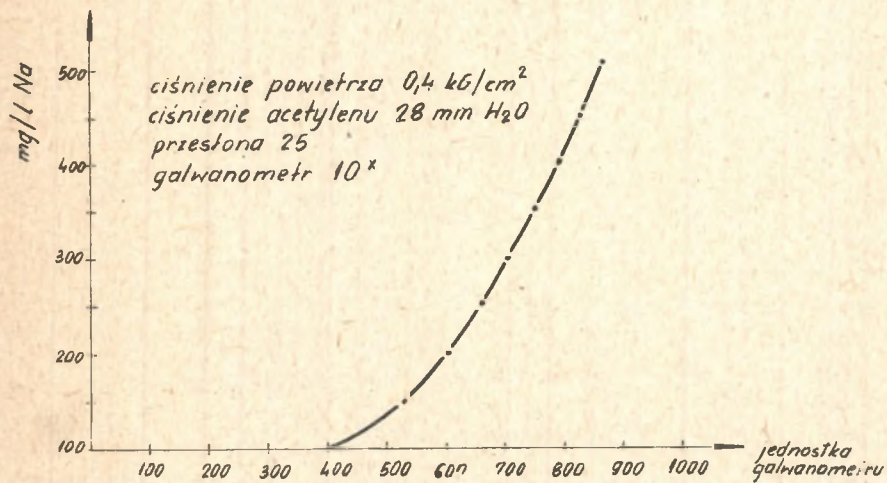
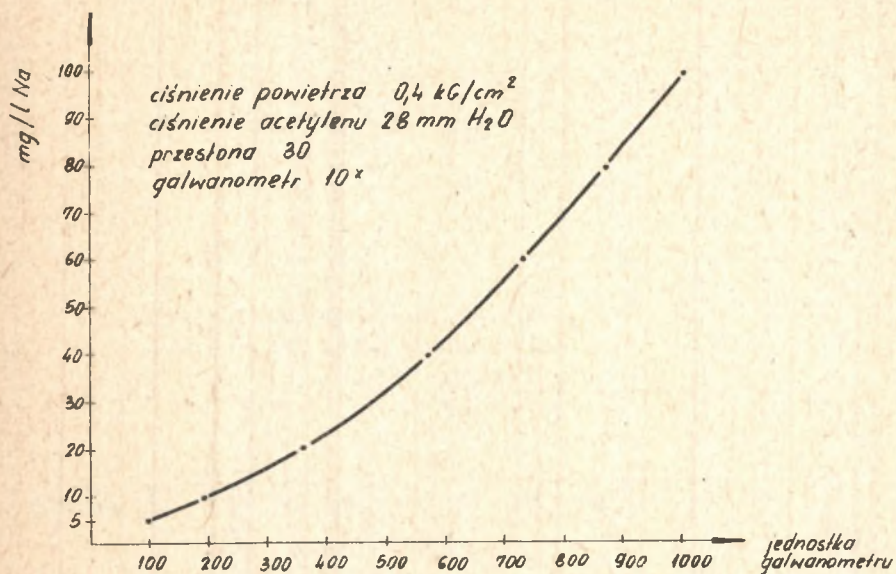
Metodyka oznaczeń

Przed wykonaniem właściwych oznaczeń ustalono tzw. stałą ciśnienia acetyleny. Ponieważ wykres zależności wychyleń galwanometru od ciśnienia acetyleny przy stałym ciśnieniu powietrza wykazuje wyraźne maksimum, należało określić ten punkt. Przeprowadzając próby w zakresie ciśnień od 15-45 mm H₂O stwierdzono wyraźne maksimum przy ciśnieniu 28 mm H₂O. Stąd też wszystkie dalsze pomiary przeprowadzono przy ciśnieniu powietrza 0,4 kp/cm² i acetyleny 28 mm H₂O.

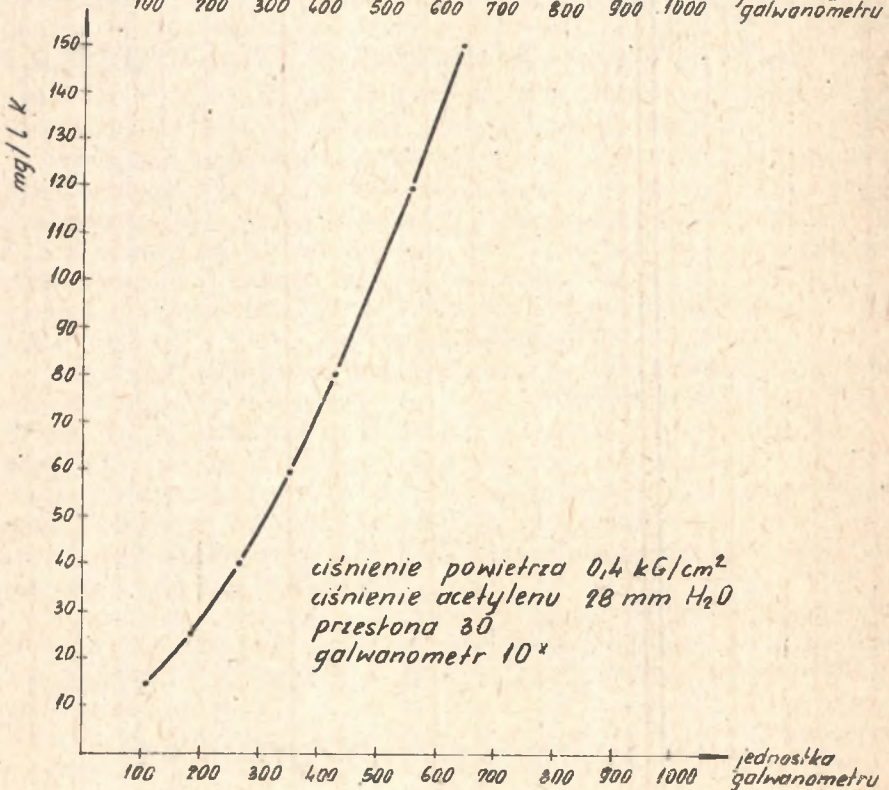
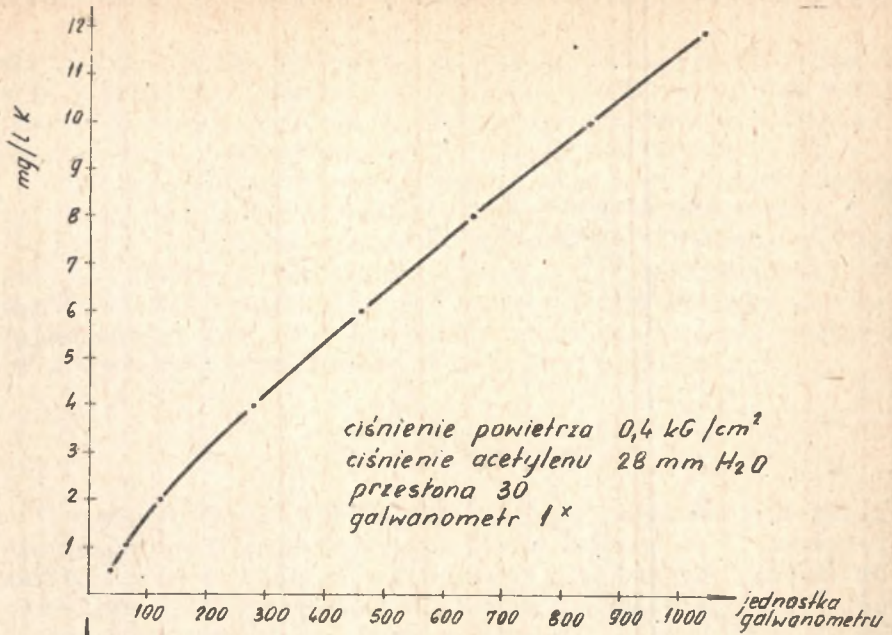
Następnie wykonano krzywe wzorcowe (rys. 2 i 3) oznaczanych substancji. Wychodząc z założenia, że usunie się jony przeszkadzające, roztwory przygotowano wyłącznie z NaCl i KCl z dodatkiem kwasu solnego. Przygotowano dwa roztwory podstawowe o stężeniu 2 mg/ml Na oraz 1 mg/ml K, z których wykonano wzorce robocze w zakresie stężeń od 1-500 mg/l dla sodu oraz od 0,5-150 mg/l - dla potasu.

W próbach wstępnych stwierdzono, że najlepsze wykorzystanie skali galwanometru uzyskuje się przy zastosowaniu przesłony 30, co zresztą jest zgodne z zaleceniem producenta aparatu [4], w myśl którego nie powinno się pracować przy całkowicie otwartej lub zamkniętej przesłonie. Roztwory wzorcowe rozpylono po krótkim okresie wpracowania aparatu. Jako wynik miarodajny wychyleń galwanometru przyjęto odczyty powtarzające się dwukrotnie.

Anionit przygotowano do wymiany przez przepuszczenie 1,5 M roztworu octanu sodu aż do całkowitego usunięcia chlorków. Następnie krótko przemyto go wodą destylowaną, po czym przepuszczono 500 ml 0,2 M wersenianu sodu i kolejno znowu płukano wodą. Kationit natomiast regenerowano HCl 1:5, po czym płukano wodą aż do zaniku odczynu kwaśnego. Następnie przy-



Rys. 2. Krzywa wzorcowa stężenia sodu



Rys. 3. Krzywa wzorcowa stężenia potasu

Tabela I

Próby oddzielenia wapnia od sodu i potasu na anionicie
w formie kompleksowej

Lp.	Roztwór wzorcowy			Stwierdzono w wycieku kolumny anionitowej			Stwierdzono w roztworze regeneracyjnym kationitu	
	CaCl ₂ mval/l	NaCl mg/l Na	KCl mg/l K	Ca mval/l	- mg/l Na	- mg/l K	mg/l Na	mg/l K
1	0,0	100	25	0,0	99,0	24,5	96,0	25,0
2	10,0	100	25	0,0	97,0	25,0	94,0	24,5
3	10,0	100	25	0,0	97,5	24,0	93,0	24,0
4	10,0	100	25	0,1	98,0	24,0	90,0	24,5
5	10,0	100	25	0,1	98,5	24,5	94,0	25,0
6	10,0	100	25	0,0	98,5	24,5	91,0	24,5

Wyniki oznaczeń sodu i potasu w wodach dołowych

Nr próby	Miejsce pobrania próby	Zawartość sodu		Zawartość potasu	
		mg/l Na	% równoważnikowy	mg/l K	% równoważnikowy
I.	<u>Kopalnia Zabrze</u>				
1	Poziom 200	161	28,7	7,1	0,63
2	Poziom 340	845	64,8	26,0	1,18
3	Poziom 520	2775	69,5	65	0,97
4	Poziom 520	859	78,4	22,5	1,20
5	Poziom 640	18034	80,0	265	0,69
6	Szybik 1	21080	85,3	380	0,90
II.	<u>Kopalnia Makoszowy</u>				
1	Poziom 150	143	21,4	6,8	0,69
2	Poziom 300	1055	69,5	18,0	0,76
3	Poziom 400	4175	95,0	32,5	0,42
4	Poziom 400	2975	90,8	25,0	0,45
5	Poziom 530	9350	80,5	125	0,63
6	Poziom 530	535	63,0	12,8	0,81
7	Poziom 660	8175	80,0	112,5	0,65
8	Poziom 660	3450	79,8	40	0,53
III.	<u>Kopalnia Sośnica</u>				
1	Poziom 650	15250	85,6	225	0,75
2	Poziom 550	24750	86,2	275	0,56
3	Poziom 550	22200	85,6	235	0,53
4	Poziom 385	21970	93,0	280	0,67
5	Poziom 408	48500	87,7	480	0,67

Wyniki oznaczeń sodu i potasu w wodach dołowych

Nr próby	Miejsce pobrania próby	Zawartość sodu		Zawartość potasu	
		mg/l Na	% równoważnikowy	mg/l K	% równoważnikowy
I. <u>Kopalnia Mikulczyce</u>					
1	Pokład 504	325	62,5	10,0	1,54
2	Pompownia A	3050	77,8	42,5	0,84
3	Pompownia B	2510	78,0	35	0,64
4	Poziom 690	765	68,8	21,0	1,12
5	Poziom 590	242	47,1	11,2	1,30
6	Poziom 590	213	42,5	11,2	1,33
II. <u>Kopalnia Gliwice</u>					
1	Poziom 185	258	52,5	5,8	0,71
2	Poziom 305	4250	83,0	122	1,53
3	K5E	10950	85,0	170	0,79
4	W51S	16600	82,8	200	0,58
5	B3W	4605	85,0	52,5	0,55
6	A3W	1830	79,0	35,0	0,80
7	Poziom 403	12700	83,0	340	1,31
III. <u>Kopalnia Rokitnica</u>					
1	Poziom 140	88,5	17,5	2,2	0,23
2	Poziom 140	89,5	16,5	2,2	0,21
3	Poziom 575	1220	63,0	26,0	0,86
4	Poziom 575	2320	65,5	44,0	0,71
5	Poziom 575	1038	56,8	25,0	0,80
6	Poziom 500	3450	58,0	24,0	0,24
7	Poziom 825	11900	95,2	180	0,85
8	Poziom 825	43500	96,5	400	0,70

gotowano (i przepuszczono kolejno przez anionit i kationit) specjalny roztwór wzorcowy w celu sprawdzenia dokładności rozdziału. W wycieku z kolumny anionitowej oznaczono twardość, sól i potas, natomiast w roztworze regeneracyjnym (HCl) kolumny kationitowej - sól i potas. Wyniki tych oznaczeń zestawiono w tabeli I.

Przez świeżo zregenerowaną kolumnę anionitową przepuszczono następnie badane próby z prędkością około 2 ml/min. Wody o bardzo znacznym zasoleniu, uprzednio rozcieńczono do zawartości sodu poniżej 500 mg/l. Następnie wszystkie próby zakwaszono i oznaczono sól i potas fotometrycznie. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabelach II i III, podając je w mg/l Na i K oraz w procentach równoważnikowych tych pierwiastków w bilansie jonowym poszczególnych prób wody. Wyliczenia te oparto na wzorze:

$$X = \frac{100 \cdot A}{k} \%$$

gdzie:

A - określona analitycznie zawartość danego kationu w mval/l,

k - suma wszystkich kationów w mval/l w danej próbce.

Omówienie wyników

Stwierdzono, że możliwe jest zastosowanie jonitów do wstępnego przygotowania próbek wody przed fotometrycznym oznaczaniem sodu i potasu. Na specjalnie przygotowanym anionicie można prawie ilościowo usunąć wapń i magnez z roztworu. Kolejne wychwytywanie metali alkalicznych na kationicie silnie kwaśnym nie wydaje się jednak wskazane, gdyż wypłukanie sodu jest utrudnione i wymaga przepuszczenia co najmniej 500 ml roztworu regenerującego. Stosując 200-250 ml roztworu, uzyskano prawie całkowite wypłukanie potasu, natomiast sodu tylko w granicach 90-94%. Próby usunięcia na kationicie wapnia w postaci kompleksowej według zasad podanych przez Rapp-Sika [3] okazały się niemożliwe, ponieważ w czasie przepuszczania wersenianu na złożu wytrąca się bardzo trudno rozpuszczalny kwas wersenowy, który uniemożliwia dalszą pracę kolumny.

Podana metodyka okazała się jednak w praktyce również pracochłonna ze względu na konieczność starannego przygotowania jonitu. Tym samym w pewnym stopniu obniża się podstawowe zalety analizy płomieniowej tj. szybkość i szczególną przydatność do analiz seryjnych.

Analizując uzyskane krzywe wzorcowe do fotometru stwierdzono, że najdokładniejsze wyniki oznaczenia sodu uzyskuje się w granicach do 100 mg/l Na, kiedy to jednostka wychylenia galwanometru odpowiada średnio 0,1-0,2 mg/l Na. Natomiast dla stężeń do 500 mg/l Na - jednostka galwanometru odpowiada średnio 0,5-1,0 mg/l Na.

Szerszy zakres możliwości przedstawia jednak oznaczanie potasu. W granicach 1-10 mg/l K⁺ oznaczenie można określić jako bardzo czułe (0,02 mg/l K⁺ (jednostkę galwanometru), natomiast w granicach 100-300 mg/l K⁺ - jeszcze jako dość dokładne (ok. 0,3 mg/l K⁺ (jednostkę galwanometru). Wyższych stężeń nie przebadano.

Przedstawione w tab. II i III wyniki oznaczeń sodu i potasu w 40 różnych próbach dołowych wód kopalnianych potwierdzają bardzo znaczne różnice stężeń w tego rodzaju wodach. Analizowano wody o suchej pozostałości w granicach od 1-130 g/l i twardości od 10-120 mval/l. W próbach tych stwierdzono, że wartość sodu sięga od 88 do 43500 mg/l Na. W odniesieniu do sodu potwierdzono jedynie prawidłowość wzrostu udziału tego pierwiastka ze wzrastającym zasoleniem wody. W zakresie przebadanych stężeń udział sodu w ogólnej mineralizacji wody wyrażony w procentach równoważnikowych waha się od 16% w wodzie o suchej pozostałości 1 g/l do 96% w wodzie o suchej pozostałości 130 g/l.

Charakterystyczne wydają się natomiast oznaczenia potasu. Jakkolwiek bezwzględna zawartość tego pierwiastka w badanych wodach waha się w szerokich granicach od 2,2 do 400 mg/l K⁺, jednakże udział potasu w ogólnym zasoleniu wody jest niewielki i wykazuje nieznaczne różnice. Podane wahania stężeń w przeliczeniu na procenty równoważnikowe mieszczą się w wąskim zakresie od 0,21-1,5%, z czego przeszło 65% wszystkich wyników leży w interwale 0,4-0,9%. Należy podkreślić, że procent równoważnikowy potasu zupełnie nie zależy od wielkości zasolenia. Dla przykładu można by porównać próby nr 1 (Kopalnia Gliwice) oraz nr 4 i 8 (Kopalnia Rokitnica). W wodach tych zawartości potasu 5,8, 44 i 400 mg/l stanowią zgodnie 0,7% ogólnej zawartości kationów. Udział sodu w tych samych wodach zmienia się i wynosi 52, 63 i 96% tj. odpowiednio 258, 2320 i 43500 mg/l Na.

Uogólniając te wyniki można by stwierdzić, że zawartość potasu w badanych wodach gruntowych jest wielkością prawie stałą i wyrażona w procentach równoważnikowych niewiele od biega od 1%.

Porównanie uzyskanych wyników z podobnymi badaniami w odniesieniu do wód powierzchniowych [1] pozwala stwierdzić, że wzajemny stosunek jonów Na^+ i K^+ jest zupełnie odmienny u obydwu rodzajów wód.

W wodach powierzchniowych zawierających najczęściej tylko kilkanaście mg/l obu kationów, ilość sodu jest na ogół 2-5 razy wyższa od ilości potasu, zaś w wodach gruntowych przekracza 50-100 razy zawartość potasu.

Metoda fotometrii płomieniowej nie zawsze nadaje się do analizy wód dołowych. Występujące wysokie stężenia sodu wymagają stosowania rozcieńczeń 1:100 do 1:200. Przy takich rozcieńczeniach obniża się dość znacznie dokładność oznaczenia. Natomiast dla wód mało zasolonych stosowano rozcieńczenia 1:2 do 1:10, które nie wpływają na wyniki.

Występujące w wodach dołowych stężenia potasu są w całości odpowiednie dla analizy płomieniowej. Nawet w wodach o znacznym zasoleniu, można przy niewielkich rozcieńczeniach uzyskać dużą dokładność wyników. Dlatego też podana przez Wolframa i Stańszuka [5] stosowalność metody w zakresie stężeń 1:100 mg/l potasowca wydaje się bardzo poważnie zaniżona.

Politechnika Śląska
Katedra Technologii Wody i Ścieków

LITERATURA

- [1] DOJLIDO J., KOZIOROWSKI B.: Zastosowanie fotometrii płomieniowej do szybkiego oznaczania sodu i potasu w wodach powierzchniowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 34, 140, (1960).
- [2] SAMUELSON O., SJÖSTRÖM E.: Über die Verwendung von Ionenaustauschern in der analytischen Chemie. *Zeit. Anal. Chemie* 144, 323, (1955).
- [3] RAPP-SIK St.: Verwendung von Ionenaustauschern in der Wasseranalyse. *Chem. Zentralbl.* 2499 (1962).

- [4] Gebrauchsanleitung: Flammenphotometer Modell III, VEB Carl Zeiss, Jena.
- [5] WOLFRAM W., STANSZUK T.: Oznaczenie litu, potasu i sodu metoda płomieniowo-fotometryczną. Przemysł Chemiczny 28 383, (1950).

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННИКОВ ПРИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ НАТРИЯ И КАЛИЯ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ШАХТ

Резюме

Была исследована концентрация натрия и калия в засоленных подземных водах каменноугольных шахт. С целью исключения влияния известняка и магния, были проведены испытания удаления этих катионов на ионообменниках. Был применен анионит Довекс 21К в комплексном виде полученном путем пропускания раствора версената натрия (ЕДТА) через колонку обменника. Утечки из колонок были подвергнуты анализу пламенем. Концентрация натрия в водах с высокой засоленностью требует, однако, применения значительного растворения перед проведением фотометрического анализа. Концентрация калия во всех испытаниях с засоленностью от 1-130 г/л правильна. Кроме того, обнаружено, что для калия в засоленности вод независимо от концентрации, является почти постоянной величиной, на немного отходящей от значения 1% эквивалентного.

Силезский Политехнический Институт
Кафедра Технологии Воды и Сточных Вод

DIE ANWENDUNG VON IONENAUSTAUSCHERN
BEI DER PHOTOMETRISCHEN NATRIUM- UND KALIUMBESTIMMUNG
IN GRUBENWÄSSERN

Z u s a m m e n f a s s u n g

Untersucht wurden die Natrium- und Kalium-Konzentrationen in den salzhaltigen Tiefenwässern einiger Steinkohlengruben. Um den Einfluss von Kalzium und Magnesium bei der photometrischen Bestimmung auszuschalten wurden zur Entfernung dieser Kationen Ionenaustauscher angewendet. Die Proben wurden mit dem Anionenaustauscher Dowex 21 K in der Komplexform mit EDTA durchgeführt. In den Abflüssen der Austauschersäulen wurden Na und K photometrisch gemessen. Die Konzentration von Natrium in Wässern mit hohem Salzgehalt erforderte jedoch grosse Verdünnungen. Dagegen lag die Kaliumkonzentration bei Salzgehalten von 1-130 g/l im Messbereich. Festgestellt wurde, dass der Anteil von Kalium im gesamten Salzgehalt dieser Wässer unabhängig von der Konzentration nur selten den Wert von 1 Equivalent % über- oder unterschreitet.

Technische Hochschule in Gliwice
Laboratorium für Wasser und Abwasser Technologie