

**УСТРАНЕНИЕ МЕШАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ СУЛЬФИДОВ
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕРЫ НА АНАЛИЗ ХЛОРОФОРМЕННОГО
АКВАБИТУМОИДА МЕТОДАМИ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ
И ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ**

Ю.С. Токсарова

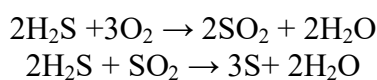
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Проанализированы подходы к методам очистки вод от сульфидов и молекулярной серы. Предложен экспрессный и экономичный метод освобождения вод от мешающего влияния сульфидов и молекулярной серы, позволяющий сохранить структуру органических веществ хлороформенного аквабитумоида и провести анализ его состава методами ИК-Фурье-спектрометрии и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Приведено теоретическое обоснование нового метода очистки.

Ключевые слова: газовая хроматография/масс-спектрометрия, эксклюзионная хроматография, ИК-Фурье-спектроскопия, вода, хлороформенный битумоид, коллоидные растворы, сера, сульфиды, процесс Клауса, коагуляция коллоидных растворов.

Элементарная сера и ее соединения, иногда присутствующие в промышленных сточных водах, природных водах, водах наблюдательных и инженерных скважин, существенно затрудняют обнаружение, идентификацию и количественный анализ экологически значимых органических веществ: нефтепродуктов, пестицидов, галогенуглеводородов, в том числе полихлорированных бифенилов, компонентов хлороформенного аквабитумоида (ХБА) [1]. Присутствие серы в воде мешает не только аналитическим работам, но и эффективному использованию воды в различных отраслях промышленности, поэтому неудивительно, что проблему устранения серы начали решать еще с конца XIX века. Так, процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода был изобретен Карлом Фридрихом Клаусом в 1883 году.

Процесс Клауса лежит в основе образования серы как в условиях естественной среды, так и в современных технологических процессах, направленных на очистку газов и жидкостей от серосодержащих соединений, в том числе от сульфидов и аллотропных модификаций молекулярной серы:



На основе этого процесса разработано много физических и химических методов удаления соединений серы из газов. Большинство разработанных ранее методов требуют сложного оборудования с применением высоких давлений и температур [2-7]. Эти методы хорошо зарекомендовали себя в условиях промышленного производства, но в условиях традиционной аналитической лаборатории они сложно реализуемы и неэкономичны для очистки небольших объемов проб воды. Проблема осложненного присутствием серы анализа вод актуальна, так как трудности возникают не только в химических, но и в спектральных и хроматографических методах анализа.

Несмотря на то, что аллотропные модификации молекулярной серы прозрачны для инфракрасного света, так как не имеют полярных ковалентных связей, содержание большого количества серы в хлороформенном битумоиде отрицательно сказывается на качестве получаемого ИК-спектра: опускается базовая линия в области характеристи-

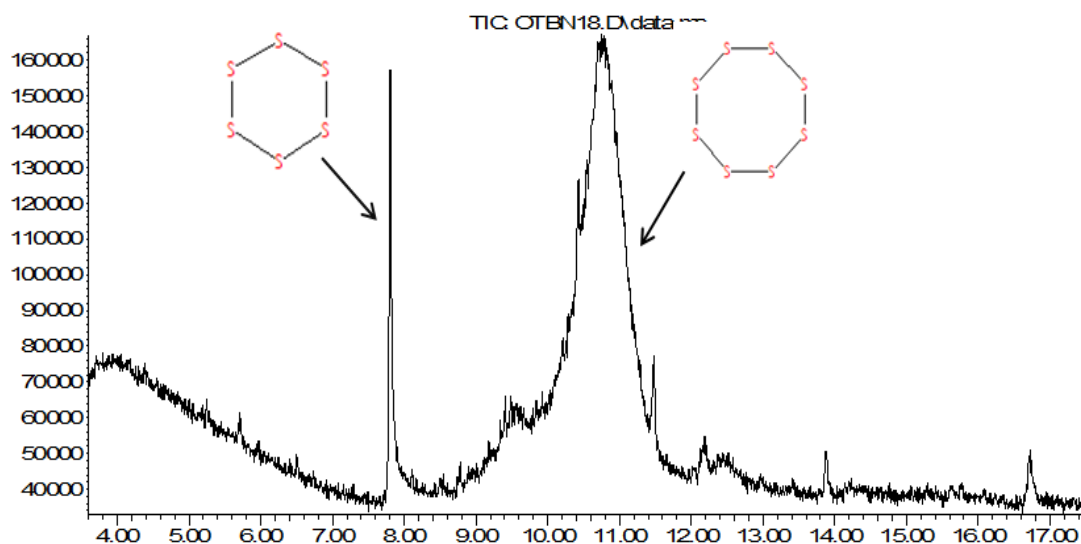
ческих полос поглощения, а область «отпечатков пальцев» становится абсолютно неинформативной (рис. 1). Это связано, вероятно, с тем, что при нанесении хлороформного экстракта на пластинку калия бромиды и последующим испарением растворителя формируются кристаллы серы, изменяющие направление лучей света от источника прибора.



Рис. 1. ИК-спектр ХБА с высоким содержанием молекулярной серы

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием – метод, который является эффективным инструментом для качественного и количественного анализа многокомпонентных смесей, но и она не свободна от негативного влияния элементной серы.

Abundance



Time-->

Рис. 2. Хроматограмма ХБА с преобладанием молекулярной серы

При обработке хроматограмм системой Agilent ChemStation проблема плохого разделения компонентов очевидна – выписывается общирный «горб» с обилием пиков

малой интенсивности. При дальнейшем анализе установлено, что основным аналитом, формирующим данный «горб», является молекулярная сера (24,49%) в различных аллотропных модификациях (S_6 и S_8), которая образуется в ходе пробоподготовки при окислении кислородом воздуха сульфидов (S^{2-}) – продуктов жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Для образцов с содержанием серы более 80% хроматограмма имеет очень характерный профиль (рис. 2): пик 7.809 соответствует циклической гексасере (S_6), а аномально широкий пик 10.800 – циклической октасере (S_8). Таким образом, сера маскирует коэлюирующиеся соединения в диапазоне RT 7,8-11,5 минут и существенно осложняет идентификацию органических соединений хлороформенного аквабитумоида [8].

Программа обработки хроматограмм Хроматек Аналитик 3.1 позволяет автоматически сделать вычитание фона и несколько снизить влияние присутствия серы на масс-спектры аналитов. Однако обилие пиков, ошибочно идентифицированных программой, как содержащие ковалентно связанную серу, говорит о том, что вычитание фона не позволяет окончательно решить проблему мешающего влияния серы.

На сегодняшний день известно несколько способов удаления серы и сульфидов из воды, в том числе методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-Фурье спектроскопии [9-11].

Известно, что металлическая ртуть легко реагирует с серой с образованием сульфида ртути (II). Эта реакция лежит в основе очистки от серы битумоидов из диатрем [9]. Ртуть надежно связывает серу, но при этом является ядом и относится к первому классу опасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005-88 и ГОСТ 12.1.007-76, при этом наибольшую опасность представляют пары ртути. Признаки отравления проявляются уже при содержании ртути в помещении в количестве 0,0002-0,0003 мг/л. Из-за близости ионных радиусов Ca^{2+} и Hg^{2+} ионы ртути могут замещать ионы кальция и служить причиной нарушения фосфорно-кальциевого обмена и патологических процессов в костной ткани. Токсическое действие соединений ртути вызывается еще и тем, что ионы ртути(II) взаимодействуют с сульфгидрильными группами белков, ферментов, аминокислот. Известно более 100 ферментов, содержащих SH-группы, активность которых может быть подавлена. Элиминируясь через почки, соединения ртути оказывают нефротоксическое действие [12].

Метод устранения серы действием мелкодисперсной губчатой меди разработан Галимовым и Кодиной для анализа битумоидов с высоким ее содержанием, извлеченных из углеродистых сланцев хамардабанского метаморфического комплекса. Для этого авторами был *ex tempore* осуществлен синтез активированной меди. Важным моментом при получении и отмывании полученной меди от остатков алюминия и $CuCl_2$ является то, что осадок губчатой меди всегда обязательно должен быть под слоем растворителя. Отмытый осадок промывается этиловым абсолютным спиртом, затем серным эфиром под вакуумом для удаления остатков воды. Осадок меди становится легким и рыхлым. Его сохранность обеспечивается в боксе под слоем бензола в течение 1-2 часов. Второе неперемное условие – битумоид должен быть растворен только в бензоле, так как хлороформ в условиях такой пробоподготовки может образовывать смолистые хлорсодержащие продукты, загрязняющие экстракт.

Для анализа пестицидов и полихлорбифенилов методом капиллярной газовой хроматографии с электрозахватным или масс-спектрометрическим детектором в качестве связующего серу реагента использовался свежеприготовленный из гидросульфата тетрабутиламмония сульфит тетрабутиламмония в смеси воды и изопропанола [1]. Поскольку этот реактив используется в качестве компонента подвижной фазы в ион-

парной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, то для потребителя доступны дорогостоящие субстанции квалификации «х.ч.» и выше.

Кроме химических методов устранения серы и ее соединений используются физические методы, в частности, эксклюзионная хроматография, вариант жидкостной хроматографии, основанный на различной способности молекул разного размера проникать в поры сорбента, который служит неподвижной фазой. Главным недостатком этого метода является высокая стоимость оборудования [11, 13].

Таким образом, для устранения мешающего влияния сульфидов и серы весьма актуальна разработка метода, который позволял бы с использованием доступного лабораторного оборудования и реактивов отделить серу и сульфиды без химического преобразования органических компонентов ХБА.

Известно, что сульфиды в нормальных условиях легко окисляются кислородом, что позволяет перевести большую часть S^{2-} , растворенных в пробе воды, в молекулярную серу, которая в свою очередь в воде практически нерастворима. Для осуществления этого достаточно интенсивной аэрации. Традиционным способом разделения суспензий является фильтрование, но элементная сера образует коллоидные растворы с частицами, проходящими сквозь поры фильтра. Эти растворы имеют высокую агрегативную и кинетическую устойчивость. На поверхности раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС), обусловленный избирательной адсорбцией сульфид-ионов молекулярной серой, а слой противоионов составляют положительно заряженные ионы: протоны или катионы металлов, например, катионы натрия, формирующие коллоидную мицеллу (рис. 3).

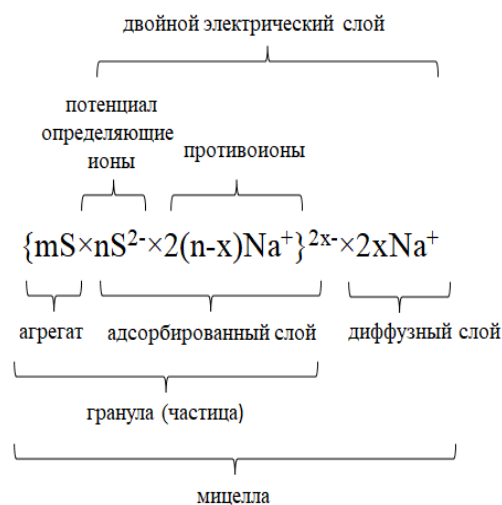


Рис. 3. Строение коллоидной мицеллы серы

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы, а силы электро-статического притяжения, наоборот, стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате действия этих двух факторов устанавливается диффузионное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсионной фазы.

Потенциалоопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой, толщина которого невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами. Оставшаяся часть противоионов образует диффузионный слой с убывающей концентрацией. Как известно из гидродинамики, движение твердой и жидкой фаз относительно друг друга происходит не на границе раздела фаз, а на некотором расстоянии от границы, то есть на поверхности скольжения. При сжатии диффузионного слоя, например, вследствие увеличения концентрации электролитов в дисперсионной среде, часть противоионов переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. При большой толщине диффузных слоев их перекрытие и электростатическое отталкивание проявляется на расстояниях, при которых молекулярное притяжение слабое, и коллоидные частицы не агрегируют. При малых толщинах диффузных слоев ча-

стицы сближаются до расстояний, на которых молекулярное притяжение сильное, происходит агрегация и наблюдается коагуляция коллоидного раствора.

Согласно теории Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Э. Фервея и Дж. Т. Овербека повышение концентрации электролита в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины диффузного слоя. При достижении пороговой концентрации электролита толщина диффузного слоя уменьшается до таких размеров, на которых начинают действовать силы молекулярного притяжения. Вследствие этого происходит потеря агрегативной, а затем и кинетической устойчивости, происходит коагуляция коллоидного раствора, частицы укрупняются до размеров, превышающих поры фильтра.

В основе предложенного нами метода лежит окисление сульфид-ионов кислородом воздуха при интенсивном барботировании или перемешивании лопастной электрической мешалкой пробы воды с последующей коагуляцией коллоидного раствора серы действием раствора электролита – насыщенного раствора хлорида натрия. Электролит следует вводить в раствор одновременно большой порцией, чтобы избежать привыкания. Привыканием называется повышение устойчивости коллоида к коагулирующему действию электролита при уменьшении скорости его поступления. Препятствовать коагуляции зольей могут высокомолекулярные соединения, как например, белковые вещества (желатин, альбумины, казеин), полисахариды (крахмал, декстрин), некоторые коллоидные ПАВ (мыла, сапонины), тем не менее, этот способ устранения мешающего влияния серы хорошо показал себя при анализе полярных соединений хлороформенного аквабитумоида. К сожалению, неполярные углеводороды сорбируются на поверхности осажденной серы и удаляются в процессе фильтрования.

Методика устранения молекулярной серы

1000 мл воды с запахом сероводорода интенсивно перемешивают в течение 30 минут электрической лопастной мешалкой (среднее положение регулятора скорости вращения), добавляют 100 мл насыщенного раствора хлорида натрия («х.ч.») и продолжают перемешивание еще 15 минут. Сформировавшийся осадок фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Если при фильтровании в результате окисления сульфидов кислородом воздуха продолжает образовываться муть, проводят повторное фильтрование. Далее проводится экоаналитическая интерпретация фильтрата ХБА согласно методике [14].

Приготовление насыщенного раствора хлорида натрия: 36 г хлорида натрия растворяют в 100 мл воды при нагревании до 50-60°C и перемешивании. Дают остыть при комнатной температуре, раствор декантируют в склянку для хранения. Для контроля чистоты хлорида натрия готовят хлороформное извлечение из 36 г хлорида натрия, предварительно измельченного в ступке. Раствор упаривают и хроматографируют.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ в рамках соглашения по государственному заданию № 075-03-2021-374 от 29 декабря 2020 г. (рег. номер 122012000402-4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практ. руко. – 2-е изд., перераб. и доп. — М.: БИНОМ. Лаб. Знаний, 2007. – 270 с.: ил. – (Методы в химии).
2. Рустамов М.И., Гайсин А.С., Мамедов Д.Н. Современный справочник по нефтяным топливам и технологиям их производства / под ред. Т.Н. Шахтагинского. – Баку: Фонд «Химик», 2005. – 640 с.
3. Способ очистки продукции скважин от серы и ее соединений: пат. 2048504 Рос. Федерация: МПК С 10 G 29/06 / В.И. Ивашов; заявитель и патентообладатель В.И. Ивашов. – №5061315/04; заявл. 02.09.1992; опубл. 20.11.1995.

4. Способ окисления H_2S в серу: пат. 2142403 Рос. Федерация: МПК С 01 В 17/04; В 01 D 53/86 / Ж. Нугерд, А. Филипп, С. Савен-Понсе; заявитель и патентообладатель Элф Эксплорасьон Продюксьон. – № 97112932/12; заявл. 30.10.1996; опубл. 10.12.1999.
5. Способ почти полного удаления соединений серы H_2S , SO_2 , COS и/или CS_2 из исходящего газа серной установки с извлечением этих соединений в виде серы: пат. 2142404 Рос. Федерация: МПК С 01 В 17/04; В 01 D 53/86 / Ж. Нугерд, А. Филипп, С. Савен-Понсе; заявитель и патентообладатель Элф Эксплорасьон Продюксьон. – № 97112935/12; заявл. 30.10.1996; опубл. 10.12.1999.
6. Способ удаления соединений серы из воды (варианты) и способ обработки серосодержащего дымового газа: пат. 2108982 Рос. Федерация: МПК С 02 F 3/28 /С.Я.Н. Бейсман; заявитель и патентообладатель Паквес Б.В. – №94046118/25; заявл. 26.05.1993; опубл. 20.04.1998.
7. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: учеб. пособие для вузов. – М.: Академкнига, 2004. – 679 с.: ил.
8. Токсарова Ю.С. Влияние сложной природной органической матрицы на целевой анализ углеводов // Горное эхо. – 2021. – № 3 (84). – С. 12-16. – DOI: 10.7242/echo.2021.3.3.
9. Мартихаева Д.Х., Макрыгина В.А., Воронцов А.Е., Развозжаева Э.А. Углеродистое вещество в метаморфических и гидротермальных породах / науч. ред. Б.М. Шмакин. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 127 с.: ил.
10. Галимов Э.М., Кодина Л.А. Исследование органического вещества и газов в осадочных толщах дна Мирового океана. – М.: Наука, 1982. – 228 с.: ил.
11. Экологическая химия. Основы и концепции / [Корте Ф., Бахадир М., Клайн В. и др.]; Пер. с нем. В.В. Соболя. – М.: Мир, 1997. – 395 с.: ил.
12. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для вузов / [Ю.А. Ершов и др.]. – М.: Высш. шк., 1993. – 560 с.: ил.
13. МР 5174-90. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве: утв. 15.05.1990. – М.: Минздрав, 1990. – 17 с.
14. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Экоаналитическая идентификация источников органического загрязнения природных геосистем // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 15 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2017. – С. 62-65.

УДК 504.4.054:504.064.36

DOI:10.7242/echo.2022.2.5

КИСЛОТНОСТЬ И ЩЕЛОЧНОСТЬ ШАХТНЫХ ВОД КАК КЛЮЧЕВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ ДЛЯ ПЛАНИРОВАНИЯ СИСТЕМ ОЧИСТКИ

Н.Ф. Фетисова

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: В современной практике экологических исследований, связанных с изучением кислых шахтных вод и стоков с породных отвалов, часто наблюдается игнорирование таких показателей их химических свойств, как щелочность и кислотность. Значимость рассматриваемых показателей часто недооценена отечественными экологами, тогда как в мировой научной литературе, связанной с проблемой шахтного дренажа, эти характеристики относятся к ключевым параметрам, влияющим прежде всего на выбор предпочтительной технологии очистки. На основании изучения научных работ, посвященных вопросам щелочности и кислотности шахтного дренажа, дана краткая характеристика этих параметров и наиболее широко известных методов их определения. На примере изливов шахтных вод Кизеловского угольного бассейна выполнен расчет их кислотности, показана практическая значимость этого показателя для планирования мероприятий по очистке кислых стоков.

Ключевые слова: кислые шахтные воды, кислотность, щелочность, мониторинг.

Введение

Кислотный дренаж ликвидированных угольных шахт представляет серьезную экологическую опасность, поскольку приводит к ухудшению качества воды поверхностных водоемов, принимающих стоки, и снижению водного биоразнообразия.