

УДК 546.28:[543.3+543.422]

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ В ВОДЕ И СПОСОБАХ ЕЕ ОБЕСКРЕМНИВАНИЯ

М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова*, И.С. Мазурова*, Н.В. Гусева

Томский политехнический университет

*Томский государственный университет

E-mail: mari_kambalina@mail.ru

Показана возможность применения методов мембранного и ионообменного разделения для оценки доли мономерно-димерных, полимерных и анионных форм кремния. Изучено влияние pH раствора на количественное соотношение различных форм кремнекислоты. Для обескремнивания предложена последовательная фильтрация воды через мембрану с диаметром пор 0,05 мкм, затем через колонку с анионитом АВ-17-8, OH⁻-ф. Установлено, что для определения общей концентрации растворимых соединений кремния в природных водах предпочтительнее использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, а сопоставление результатов анализа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии позволяет получать информацию о соотношении мономерно-димерных и полимерных форм кремнекислоты.

Ключевые слова:

Анализ, растворимые соединения кремния, формы кремнекислоты, природные воды, ионный обмен, мембранное разделение.

Введение

В настоящее время постоянно ужесточаются нормативные требования к показателям качества питьевой воды. Согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 [1], питьевая вода должна быть безопасна как по органолептическим и микробиологическим показателям, так и по содержанию макро- и микрокомпонентов. К макрокомпонентам относятся ионы кальция, магния, натрия, хлора, железа и др.

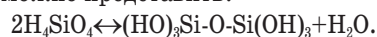
На территории Томской области для снабжения населения питьевой водой используют подземные источники. Запасы подземных вод Западно-Сибирского артезианского бассейна достаточно велики. Кроме того, подземные воды по сравнению с поверхностными имеют лучшие физико-химические и бактериологические показатели, менее подвержены загрязнению антропогенного характера и сезонным колебаниям. Однако региональной особенностью рассматриваемых подземных вод являются повышенные концентрации таких элементов, как железо, марганец и кремний.

Согласно данным [2], концентрация соединений кремния в речных водах колеблется от 1 до 20 мг/дм³, в подземных водах – от 20 до 30 мг/дм³, а в горячих термальных водах содержание кремния может достигать 200 мг/дм³.

Необходимость контроля концентрации растворимых соединений кремния в питьевой воде обусловлена тем, что его физиологически значимые количества необходимы для здоровья человека, поскольку препятствуют развитию ряда серьезных заболеваний, в частности остеопороза (размягчение костей), дисбактериозу, атеросклерозу, сердечно-сосудистым заболеваниям и др., а превышающие предельно допустимую концентрацию (10 мг/дм³) приводят к развитию мочекаменной болезни.

Обогащение природных вод кремнием происходит в результате процесса химического выветривания кремнийсодержащих пород. Согласно [3], кремний в водах образует большое количество соединений и может находиться во взвешенном, кол-

лоидном или растворенном состоянии. Преобладающей кремнекислородной формой в природных водах является молекулярно диспергированный кремнезём в виде ортокремниевой кислоты (H₄SiO₄) [4]. Наряду с ортокремниевой кислотой в воде могут находиться метакремниевая (H₂SiO₃) кислота и димерные формы этих кислот (H₂Si₂O₅ и H₁₀Si₂O₉). Водные растворы кремниевых кислот неустойчивы: благодаря реакционной способности силанольных (Si-OH) групп со временем они вступают в реакцию поликонденсации, первую стадию которой можно представить:



В результате поликонденсации могут образовываться различные поликремниевые кислоты с линейной и разветвлённой структурой и с молярной массой до 100000–150000. По результатам исследований [5] в поверхностных водах наряду с мономерно-димерными и полимерными формами кремниевых кислот могут находиться её формы, связанные с органическими веществами.

При изучении миграции соединений кремния авторами [6] из почв выделены монокремниевая кислота, её олигомеры, низкомолекулярные и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. Доказано, что любая система вода–твёрдая фаза обладает равновесием между кремнезёмом, мономерами и полимерами кремниевой кислоты, которое устанавливается путем образования промежуточных и нестабильных низкомолекулярных поликремниевых кислот. До сих пор остается дискуссионным вопрос о соотношении различных форм соединений кремния в природных водах и влиянии физико-химических параметров на полимеризацию кремниевых кислот.

Удаление избыточной концентрации кремния из воды невозможно без знания форм его существования. Поскольку многообразные формы соединений кремния в природных водах различаются по размеру и по зарядовому числу, для изучения состояния кремния в воде и в целях её очистки целе-

сообразно применение методов мембранного и ионообменного разделения.

Контроль концентрации соединений кремния в природных водах (поверхностных и подземных) в аналитических лабораториях чаще всего проводят спектрофотометрическим (СФ) методом с молибдатом аммония [7], позволяющим определять только мономерно-димерные формы кремниевых кислот. Нами была предложена [8] методика определения массовой концентрации кремния в природных подземных и поверхностных водах различной минерализации методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС). Основным преимуществом методики является экспрессность, поскольку метод позволяет определять концентрацию кремния без предварительной пробоподготовки.

Настоящая работа посвящена изучению растворимых соединений кремния с целью выбора метода их аналитического контроля в подземных водах Томской области и способов её очистки.

Скорость и глубина полимеризации кремниевых кислот зависит от ряда факторов: pH раствора, концентрации соединений кремния, температуры, минерального состава воды. Особое значение имеет кислотность воды, поэтому в данном исследовании было изучено влияние pH на состояние кремнекислородных форм в растворе.

Экспериментальная часть

Исследования проводили на модельных растворах и природных водах. Модельный раствор кремнекислоты с концентрацией кремния 20 мг/дм^3 получали растворением метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде, pH варьировали в интервале 1–12 с помощью растворов NaOH и HCl, оценивая pH-метром PP-15 (Германия). Природные объекты представляли собой подземные воды, отобранные из скважин в районе г. Томска. Пробы природной воды отбирали в полиэтиленовые емкости объемом 1 дм^3 без предварительной консервации, анализ проводили при температуре $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$, атмосферном давлении 755 мм рт. ст. и относительной влажности воздуха 35 %.

Для мембранного разделения мономерных и полимерных форм кремниевых кислот использовали целлюлозные фильтры с диаметром пор 0,45 и 0,05 мкм (Владипор, Россия) и установку для вакуумного фильтрования (Millipore, Франция). Для ионообменного отделения анионных форм кремнекислоты применяли колонку $(6 \times 10) \text{ мм}$ с сильноосновным анионообменником АВ-17-8, Cl-ф. (ОН-ф.). Модельные растворы и природные воды фильтровали через мембраны с различным размером пор и через ионообменную колонку со скоростью $1 \text{ см}^3/\text{мин.}$

Концентрацию кремния в исследуемых растворах определяли методами СФ (Spekol 21, Германия; Unico 2100, США) в виде желтого кремнемолибденового комплекса и ААС (МГА-915, Россия). Общий химический анализ проб воды был выпол-

нен сотрудниками Научно-образовательного центра «Вода» Томского политехнического университета методами титриметрии, ионной хроматографии и спектрофотометрии.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены результаты определения концентрации кремния в модельных растворах кремнекислоты с разными значениями pH (1–12) методами СФ и ААС-ЭТА.

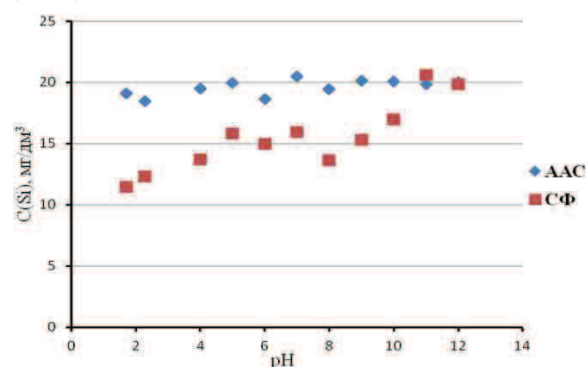


Рис. 1. Влияние pH на результаты определения концентрации кремния в модельных растворах кремниевой кислоты методами СФ и ААС-ЭТА

Из рис. 1 видно, что концентрация кремния, определённая методом СФ в области pH 1–9, значительно ниже концентрации кремния, установленной методом ААС, то есть в растворе присутствуют полимерные формы кремнекислоты, не детектируемые спектрофотометрическим методом. В щелочной среде ($\text{pH} > 10$) концентрация кремния, определённая методами СФ и ААС, практически совпадает с исходной концентрацией модельного раствора ($20,0 \pm 2,2 \text{ мг/дм}^3$), что указывает на присутствие в растворе только мономерно-димерных форм кремнекислоты. Очевидно, что установленная методом ААС концентрация кремния во всём интервале pH практически совпадает с исходной концентрацией модельного раствора, следовательно, метод ААС позволяет контролировать все формы кремниевой кислоты.

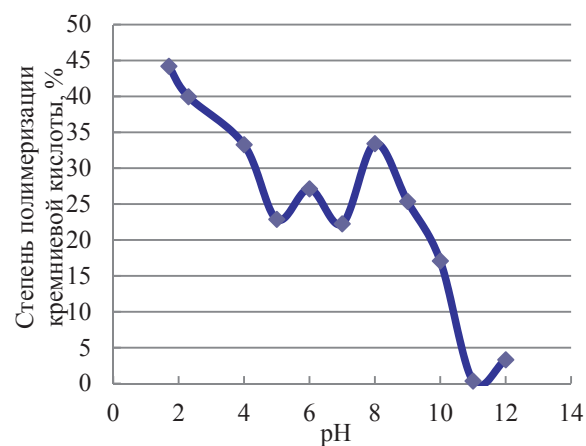


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации кремниевой кислоты от pH раствора

Поскольку ортокремниевая кислота неустойчива и легко подвергается поликонденсации, по разности концентраций кремния была проведена оценка её степени полимеризации (СП, %) (рис. 2).

Зависимость, представленная на рис. 2, имеет сложный характер. В кислой среде (рН 2–5) степень полимеризации кремнекислоты уменьшается с понижением кислотности раствора, а в области рН 8–9 снова наблюдается повышение доли поликремниевых кислот. Максимальную степень полимеризации кремнекислот в слабощелочной среде в работе [3] авторы связывали с образованием полимерных анионных форм.

Для изучения возможности удаления из раствора различных форм кремния применяли метод мембранного разделения. В табл. 1 приведены результаты определения кремния в растворах с разным значением рН и степени его отделения после фильтрования через исследуемые мембраны. По-видимому, на мембране с диаметром пор 0,45 мкм задерживаются только полимерные высокомолекулярные формы кремнекислоты, а на мембране с меньшим размером пор (0,05 мкм) – полимерные низкомолекулярные кремниевые кислоты и, возможно, её димерные формы, так как мономерная ортокремниевая кислота, преобладающая в растворе с рН 11, полностью проходит через исследуемые мембраны.

Таблица 1. Результаты мембранного разделения кремния в модельных растворах кремнекислоты с различным значением рН ($c(\text{Si})_{\text{исх.}} = 20,0 \text{ мг/дм}^3$)

рН пробы	Концентрация кремния в исходном растворе, мг/дм ³		СП, %	Концентрация кремния после фильтрования через мембраны, мг/дм ³		Степень отделения кремния, %	
	ААС	СФ		0,45 мкм	0,05 мкм	0,45 мкм	0,05 мкм
2,3	18,5	12,3	31,0	15,9	13,4	20,0	33,0
8	19,5	13,7	29,0	16,3	11,7	19,0	41,0
11	19,9	21,6	0	20,5	20,0	0	0

Для оценки доли анионных кремнекислородных форм использовали анионит АВ-17-8, Cl⁻-ф., а для очистки воды от растворимых соединений кремния ионообменник переводили в OH⁻-форму, поскольку при этом возможно поглощение не только анионов, но и молекулярных форм кремнекислоты вследствие её нейтрализации в фазе ионита OH⁻-ионами: $\text{ROH} + \text{H}_4\text{SiO}_4 \leftrightarrow \text{RH}_3\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

В слабощелочной среде (рис. 3), по-видимому, происходит незначительная сорбция полимерных анионных форм, что согласуется с результатами, представленными на рис. 2. При рН > 10 степень ионообменного поглощения кремния анионитом резко возрастает вследствие увеличения степени диссоциации кремнекислоты.

Результаты исследования модельных растворов были использованы для оценки степени поликонденсации кремнекислородных соединений в реальных объектах. С этой целью был проведён

анализ более десятка проб подземных вод и р. Томи на определение концентрации кремния методами СФ и ААС. Рассматриваемые воды преимущественно нейтральные, реже слабощелочные, характеризующиеся значениями рН от 6,6 до 7,8.

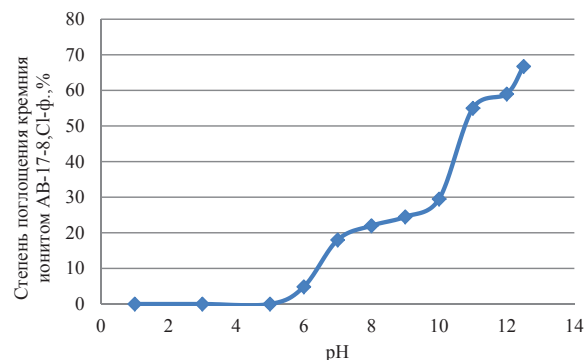


Рис. 3. Зависимость степени сорбции анионных форм кремнекислоты анионитом АВ-17-8, Cl⁻-ф. от рН раствора

Концентрация кремния в рассматриваемых водах изменяется от 5,13 до 15,50 мг/дм³ (табл. 2). Минимальная концентрация наблюдается в р. Томь, которая значительно ниже, чем в подземных водах, однако она соответствует кларку речных вод. Концентрация кремния в подземных водах изменяется от 7,33 до 15,50 мг/дм³.

Результаты анализа показывают, что формы растворимых соединений кремния в водах разнообразны и в большинстве случаев определяются ландшафтно-геохимическими условиями формирования состава вод. Это доказывает тот факт, что данные анализа методов СФ и ААС сильно различаются. По разнице результатов определения концентрации кремния провели оценку СП, % кремниевых кислот. Видно, что самая высокая степень поликонденсации (38 %) наблюдается в воде, имеющей большую минерализацию. Это может быть следствием образования как полимерных кислот (~25 %, рис. 2), так и коллоидного раствора (гидрозоля), устойчивость которого поддерживается высоким уровнем концентраций – HCO_3^- , Cl^- (табл. 3). Доля анионных форм кремниевых соединений согласуется с кислотностью вод.

Таблица 2. Результаты определения концентрации кремния в природных водах методами СФ и ААС и оценки доли его различных форм

№ пробы	Привязка	рН	Минерализация	Концентрация кремния, мг/дм ³		СП, %	% сорбции на АВ-17-8, Cl ⁻ -ф.
				СФ	ААС-ЭТА		
1	Скв. 4 (около оз. Песчаное)	7,4	237,0	14,9	15,5	4,0	22,0
2	Скв. 1	6,7	352,0	6,4	7,3	12,0	18,0
3	Скв. 2	7,8	439,0	13,5	16,4	18,0	37,0
4	Скв. 3	6,6	1042,0	6,0	10,5	38,0	18,0
5	р. Томь	7,8	361,0	5,1	6,0	15,0	36,0

Таблица 3. Химический состав исследуемых вод, мг/дм³ (*мг-экв/ дм³)

Привязка	pH	Минерализация	CO ₂	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	ОЖ*	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Скв. 4 (около оз. Песчаное)	7,4	237,0	7,2	171,0	<2,0	1,4	2,7	32,0	13,4	11,1	0,9
Скв. 1	6,7	352,0	62,0	207,0	10,6	3,4	2,5	30,0	12,2	25,4	0,3
Скв. 2	7,8	438,0	3,6	171,0	<2,0	133,0	2,9	32,0	15,9	78,9	4,4
Скв. 3	6,6	1042,0	60,0	85,0	8,0	586,0	11,3	120,0	65,0	110,0	8,0
р. Томь	7,8	361,0	12,0	268,0	5,0	2,5	4,0	66,0	8,5	8,1	2,5

ОЖ* – общая жесткость.

В скважинах 2 и 4 концентрация кремния превышает значение ПДК для питьевых вод. Чтобы использовать эти воды для целей водопользования, необходимо провести предварительную водоподготовку с целью уменьшения концентрации кремния.

По результатам работы были опробованы способы очистки воды от растворимых соединений кремния, включающие её фильтрование через мембраны с различным диаметром пор и анионообменную колонку. Результаты, представленные в табл. 4, показывают, что для очистки воды нецелесообразно использовать мембраны с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрование воды через мембрану с размером пор 0,05 мкм позволяет удалить ~20 % кремния, а методом ионного обмена – ~80 %.

Таблица 4. Результаты очистки подземной воды от растворимых соединений кремния мембранным и ионно-обменным способами

№ пробы	Концентрация кремния в фильтрате, мг/дм ³			
	Мембранное разделение		Ионный обмен	
	0,45 мкм	0,05 мкм	AB-17-8, Cl ⁻ -ф.	AB-17-8, OH ⁻ -ф.
1	15,0	12,1	12,8	2,5
4	10,7	8,3	8,2	1,7

Проведя последовательное фильтрование воды через мембрану (0,05 мкм), затем через колонку с анионитом АВ-17-8, ОН-ф., удаётся добиться глубокой степени очистки воды от кремния (<0,1 мг/дм³).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Санитарные правила и нормы. СанПиН 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Минздрав России, 2002. – 62 с.
2. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. – М.: Недра, 1970. – 488 с.
3. Страхов Н.М. Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1964. – 420 с.
4. Рыженко Б.Н., Хитаров Н.И. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах // Геохимия. – 1968. – № 8. – С. 957–961.
5. Варшал Г.М., Драчева Л.А., Ксензенко В.И., Замкина М.С. Количественное определение различных форм кремниескислоты в поверхностных водах // Материалы XXV гидрохимического совета. – Новочеркасск, 1972. – С. 33–35.

Выводы

1. При определении кремния в природных водах предпочтительнее использовать метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, который дает информацию о его общей концентрации в широком диапазоне pH; метод спектрофотометрии дает достоверные данные о концентрации кремния только в сильнощелочных средах.
2. Методом мембранного разделения на модельных растворах проведена оценка доли полимерных форм кремниевых кислот, которая в интервале pH 2-8 составляет 20...40 %.
3. Методом ионообменной хроматографии на колонке с анионитом АВ-17-8, Cl⁻-ф. установлено, что в слабощелочной среде степень сорбции кремнекислородных форм не превышает 20 %, при pH>10 она возрастает до 50...70 %, по-видимому, вследствие увеличения степени диссоциации кремниескислоты.
4. Показано, что последовательное фильтрование воды через мембрану с размером пор 0,05 мкм и ионообменную колонку с анионитом АВ-17-8, ОН-ф. является эффективным способом её очистки от растворимых соединений кремния.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В.37.21.1544 «Исследование процессов перераспределения химических элементов во вторичных потоках рассеяния в связи с совершенствованием методики поисков месторождений полезных ископаемых» и Госзадания «Наука».

6. Матыченков В.В., Бочарникова Е.А., Кособрюхов А.А., Биль К.Я. О подвижных формах кремния в растениях // ДАН РАН. – 2008. – Т. 418 (2). – № 2. – С. 279–281.
7. РД 52.24.433–2005. Руководящий документ. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибденовокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону: ГУ ГХИ, 2004. – 25 с.
8. Камбалина М.Г., Пикула Н.П. Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 120–124.

Поступила 23.05.2013 г.

UDC 546.28:[543.3+543.422]

ON THE ISSUE OF METHODS FOR DETERMINING SILICON SOLUBLE COMPOUNDS IN WATER AND THE TECHNIQUES OF ITS DESILICONIZATION

M.G. Kambalina, L.N. Skvortsova*, I.S. Mazurova*, N.V. Guseva

Tomsk Polytechnic University

*Tomsk State University

The paper demonstrates the possibility to apply the methods of membrane and ion-exchange division to estimate a part of monomeric-dimeric, polymeric and anionic silicon forms. The authors have studied the influence of pH solution on quantitative ratio of silicon various forms. The subsequent water filtration through the membrane with pore diameter of 0,05 μm and then through the column with anion-exchange resin AV-17-8, OH^- -f was proposed for desiliconization. It was ascertained that the method of atomic-absorption spectroscopy with electrothermal atomization is preferred to be used to determine the overall concentration of silicon soluble compounds in natural waters. The comparison of the analysis results by the methods of a atomic-absorption spectroscopy and spectrophotometry allows obtaining the information on the ratio of monomeric-dimeric and polymeric silicon forms.

Key words:

Analysis, soluble compounds of silicon, form of silicon, natural water, ionic exchange, membrane division.

REFERENCES

1. *Sanitarnye pravila i normy. SanPiN 2.1.4.1074-01. Pityevaya voda. Gigenicheskie trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh system pityevogo vodosnabzheniya. Control kachestva* (Sanitary Standards. SanPin 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements to water quality in centralized drinking water supply systems. Quality control). Moscow, Minzdrav Rossii, 2002. 62 p.
2. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnikh vod* (Natural water analysis). Moscow, Nedra, 1970. 488 p.
3. Strakhov N.M. *Geokhimiya kremnezema* (Geochemistry of silicon oxide). Moscow, Nauka, 1964. 420 p.
4. Ryzhenko B.N., Khitarov N.I. *Geokhimiya*, 1968. 8, pp. 957-961.
5. Varshal G.M., Dracheva L.A., Ksenzenko V.I., Zamkina M.S. *Kolichestvennoe opredelenie razlichnykh form kremnekisloty v poverkhnostnykh vodakh* (Quantitative estimation of silica various forms in surface water). Novocherkassk, XXV Hydrochemical Council, 1972. pp. 33-35.
6. Matychenkov V.V., Bocharnikova E.A., Kosobryukhov A.A., Bil K.Ya. *DAN RAN*, 2008. 418 (2), 2, pp. 279-281.
7. RD 52.24.433-2005. *Rukovodyashchiy dokument. Massovaya kontsentratsiya kremniya v poverkhnostnykh vodakh sushi. MVI fotometricheskim metodom v vide zheltoi formy molibdenovokremnievoy kisloty* (Regulation document. Silicon mass concentration in surface water. Measuring by photometric technique in yellow form of molybdene-silicic acid). Rostov-na-Donu, GU GKHI, 2004. 25 p.
8. Kambalina M.G., Pikula N.P. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012. 320, 3, pp. 120-124.