ROCZNIKI PZH
1959, t. X, nr 1

BARBARA ŻYSZCZYŃSKA-FLORIAN, TADEUSZ CHOMIK

PRÓBA OZNACZENIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH Z GRUPY POTASOWCÓW W SOLANKACH CIECHOCIŃSKICH METODĄ CHROMATOGRAFII BIBUŁOWEJ

Z Oddziału Badania Żywności Wojewódzkiej Stacji San.-Epid. w Bydgoszczy

Słone źródła ciechocińskie znane są już od XIII w. W tym czasie warzelnie soli w okolicach obecnego Ciechocinka zaopatrywały w sól Zakon Krzyżacki.

Solanki ciechocińskie istnienie swe zawdzięczają utworom solonośnym wału Kujawskiego, w odgałęzieniu którego leży Ciechocinek. Najprawdopodobniej woda nasyca się solami wchodząc w kontakt ze ścianami słupów solnych wznoszących się głęboko pod powierzchnią ziemi (1). Zasolenie tych zmineralizowanych wód wgłębnych wzrasta wraz z głębokością. Zasoby wody solankowej są bardzo wielkie. Tężnie, które zostały zbudowane wg rady Staszica w r. 1824, czynne są bez przerwy do dzisiaj. Solanki pochodzą z otworów wierconych o różnej głębokości, po przebiciu głębokich otworów tryska samorzutnie ciepła solanka.

Pod względem składu chemicznego solanki są wodami chloroalkaliczno-ziemnymi, to znaczy, jak wynika z nazwy, w skład ich wchodzą chlorki metali alkalicznych sodu, potasu, poza tym chlorki wapnia, magnezu oraz drobne ilości związków żelaza i glinu. Oprócz chlorków występują jeszcze w niewielkich ilościach siarczany, węglany, krzemiany, jodki i bromki (2).

Lit stwierdza się w niewielkich ilościach w bardzo wielu wodach mineralnych, wody Ciechocinka, jak podaje dr M. Dominikiewicz w swej książce „Wody mineralne Polski", zawierają tylko b. drobne ilości litu. Wzmianek na temat zawartości rubidu i cezu w solankach ciechocińskich w piśmiennictwie nie znaleziono.

Te pierwiastki śladowe, jak lit, rubid i cez, występują tylko w wodach naturalnych, nie ma ich w wodach mineralnych sztucznie wytwarzanych. Nie wykluczone jest, że odgrywają one pewną rolę w biologicznym i katalitycznym działaniu wód mineralnych-naturalnych (2).

Celem naszej pracy było zbadanie solanek pod względem zawartości litu, rubidu i cezu. Śladowe zawartości litu można oznaczyć metodą spektograficzną.

Przy wykrywaniu litu w solankach postanowiliśmy wykorzystać metodę rozdzielczej chromatografii bibułowej pozwalającą wykrywać również mikrogramowe ilości pierwiastków.

MATERIAŁ DOŚWIADCZALNY

Do badań pobrano próby solanek ze źródeł:

1. Nr 14 głębokość 1378 metrów, c.wł. 1,0272, czynne od r. 1932.
2. Nr 16 głębokość 1305 metrów, c.wł. 1,0442, czynne od r. 1952.

Wody ze źródeł nr 14 i 16 pobierane są obecnie z głębokości ok. 700 metrów i zużywa się je głównie do celów leczniczych na terenie Ciechocinka.

3. Nr 8 głębokość 34 metrów, c.wł. 1,0027. Solanka ta po nasyceniu dwutlenkiem węgla jest rozlewana i sprzedawana jako woda mineralna „Krystynka".

4. Ług pokrystaliczny ciechociński (c.wł. 1,2284). Jest on produktem ubocznym przy krystalizacji soli w warzelni i zawiera oczywiście te same składniki, co solanki, tylko w innym stosunku ilościowym. Jest używany do kąpieli kuracyjnych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie próby

Przy oznaczeniu chromatograficznym litu napotykano na trudności ze względu na dużą przewagę ilościową innych chlorków w porównaniu z solami litu. Odparowanie solanki celem zwiększenia stężenia soli było bezcelowe, gdyż prowadziło tylko do krystalizacji głównych składników. Wobec czego przygotowano roztwory solanek i ługu pokrystalicznego w sposób następujący: w określonej ilości roztworu (5 g ługu, 150 ml solanek ze źródła 14 i 16 i 1 l solanki ze źródła 8) strącono sole wapnia kwasem szczawiowym, osad odwirowano, przepłukano i rozpuszczono w 10%-owym HCl i strącono powtórnie, aby zapobiec ewentualnej okluzji soli litu (3). Po usunięciu soli wapnia złączone przesącze odparowano i prażono w miseczce platynowej w temp. 500° przez 1/2 godz. celem usunięcia soli amonowych i szczawiowych. Następnie wytrącono magnez za pomocą 10%-wego ługu sodowego. Wodorotlenek magnezu przemyto, odwirowano, odsączono, a przesącze zakwaszono stęż. HCl, odparowano do sucha, dodano 10 ml stęż. HCl i znów odparowano do sucha. Otrzymano osad składający się głównie z chlorków solu i potasu, z którego wydzielono chlorek litu za pomocą ekstrakcji mieszaniną alkoholu bezwodnego i eteru etyl. wykorzystując własności chlorku litu, który jest znacznie bardziej rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych niż chlorki reszty potasowców (3, 4). Ekstrakcję tą przeprowadzono w sposób następujący: osad chlorków rozpuszczono w możliwie najmniejszej ilości wody (1,5 ml wody na 0,5 g soli) dodano 1 kroplę stęż. HCl i poruszając ciecz ruchem obrotowym wlano 10 ml alkoholu etyl. bezwodnego. Chlorki sodu i potasu zostały wytrącone (4). Następnie dodano 30 ml eteru, po 5 min., gdy osad opadł odsączono go, przemyto mieszaniną alkoholu i eteru i przesącze odparowano do sucha. Pozostałość wyługowano jeszcze raz mieszaniną alkoholu bezwodnego i eteru w sposób wyżej podany. Przesącze odparowano porcjami w maleńkiej miseczce szklanej. Pozostałość rozpuszczano w 0,5 lub 0,25 ml wody. Tak przygotowany roztwór składający się głównie z chlorku litu za-

nieczyszczonego drobnymi ilościami chlorków sodu i potasu poddano analizie chromatograficznej.

Jednocześnie równolegle przeprowadzono próbę zerową, dodając do 500 ml wody wodociągowej te same ilości odczynników i przeprowadzając te same czynności, celem ewentualnego wykrycia zanieczyszczenia odczynników związkami litu. W próbie tej związków litu metodą chromatografii bibułowej nie wykryto.

Warunki chromatografowania litu

Celem oznaczenia litu wybrano chromatografię wstępującą, gdyż jak sprawdzono na wzorcach ten rodzaj chromatografii dawał lepszy rozdział metali alkalicznych i ziem alkalicznych przy użyciu jako rozpuszczalnika alkoholu etyl. Jako rozpuszczalnik spośród podanych w piśmiennictwie (5, 6, 7, 8, 9, 10) zastosowano alkohol etylowy, gdyż, jak sprawdzono, był to rozpuszczalnik, który dawał najwyraźniejsze, stosunkowo najmniej rozmyte plamki oraz wartości Rf dla litu znacznie różniące się od wartości Rf innych pierwiastków alkalicznych i ziem alkalicznych. Używano alkohol 96% obj. (w pracy oryginalnej autorzy D. Tristran i C. Phillips stosowali 94% alkohol etyl.). Alkohol oczyszczano w sposób następujący.

1 l alkoholu etyl. + 3 g KOH + 1,5 g $AgNO_3$ zostawiono na noc i następnego dnia po zdekantowaniu oddestylowano w temp. 78,3°.

Jako komory chromatograficznej użyto szklane naczynie akumulatorowe o wymiarach 50 cm × 21 cm × 19 cm, którego oszlifowane górne brzegi pokrywano wazeliną z woskiem i przykrywano płytą szklaną. Używano bibuły Whatman I, którą cięto na prostokąty o wymiarach 11,8 cm × 47 cm, przy czym długość arkusza była zgodna z kierunkiem włókien bibuły *(machine direction)*. W odległości 2,5 cm od dolnego brzegu nanoszono 4—5 plamek przy pomocy wycechowanej mikropipetki hematologicznej. Najmniejszą objętość płynu, którą nanoszono tą pipetką, wynosiła 0,003 ml. Przy nanoszeniu większych ilości płynu w pkt. startowym umieszczano dwie lub więcej plamek, przy czym każdą następną plamkę umieszczano po wyschnięciu poprzedniej. Arkusze bibuły z naniesionymi roztworami zawieszano na szklanych bagietkach w komorze wysyconej alkoholem wlanym na dno naczynia i po godzinnym kondycjonowaniu dolny brzeg bibuły zanurzano w wanience porcelanowej zawierającej 120 ml alkoholu. Chromatogram rozwijano w ciągu 17 godz., przy krótszym okresie rozdział nie był dobry, przy dłuższym plamki były zbyt rozmyte. Temperatura w komorze w czasie doświadczenia wahała się od 17° do 22°. Arkusze po wyjęciu suszono na powietrzu i spryskiwano wywołaczem przy użyciu szklanego rozpylacza. Jako wywoływacza, spośród podanych w piśmiennictwie (5, 7, 11), użyto:

0,04 g 2,6-dwuchlorofenoloindofenolu + 20 ml alkoholu etyl. + 0,6 g $AgNO_3$ rozp. w 0,5 ml wody i przesączono od osadu. (7).

Po wywołaniu arkusz bibuły suszono na powietrzu i zaraz poddawano działaniu lampy kwarcowej w ciągu 3 min. W tym czasie na arkuszu pojawiły się ciemnofioletowe plamy na niebieskim tle. Jako wzorce używano chlorki litu i cezu z importu firmy nieznanej, chlorek rubidu f. „Light" Anglia oraz chlorki sodu, potasu, wapnia i magnezu produkcji krajowej.

WYNIKI BADAŃ

Przy badaniach wstępnych ustalono na wzorcach wartości Rf dla litu i innych metali występujących w solankach. W tabeli I wartości Rf podane są przeciętnie jako średnie 8—10 oznaczeń. Przy analizie solanek i ługu na każdym arkuszu obok roztworów badanych nanoszono roztwór wzorcowy LiCl lub mieszaninę roztworów wzorcowych

$$LiCl + NaCl + KCl.$$

Tabela I

Średnie wartości Rf dla wzorców potasowców, wapnia, magnezu oraz Rf dla litu obecnego w analizowanych solankach. Rozpuszczalnik alk. etylowy 96% obj. Temp. doświadczenia 17°—22°. Czas rozwijania się chromatogramu 17 godz. Chromatografia wstępująca.

	Chlorki						
Średnie wartości Rf dla wzorców	Rp	Cs	K	Na	Ca	Mg	Li
	0,06	0,06	0,07	0,14	0,18	0,35	0,54

	Analizowane próby				
	Solanki			Ług pokryst. Ciechociński	LiCl w mieszance LiCl + NaCl + KCl
Średnie wartości Rf dla litu	ze źr. 8	ze źr. 14	ze źr. 16		
	0,52	0,53	0,53	0,52	0,53

Oznaczenie ilościowe litu

Zawartość chlorku litu w solankach oznaczono w przybliżeniu ilościowo przez bezpośrednią ocenę wzrokową powierzchni oraz natężenia barwy plamek porównywanych z serią wzorców chromatografowanych na tym samym arkuszu bibuły, zwracając przy tym uwagę, aby objętości porównywanych roztworów wzorcowych były takie same, jak roztworów badanych (12). Solanki nanoszono w ilości 0,006 ml — 0,012 ml, ług pokryst. 0,003 ml—0,006 ml i porównywano ze skalą wzorców od 1,5 μg do 9 μg. Różnice 1 μg można było z łatwością uchwycić wzrokowo. Jak wiadomo, oznaczenie takie nie jest dokładne, toteż wartości uzyskane tą drogą należy traktować jako wielkości orientacyjne. Zawartość jonu litowego w przybliżeniu wynosi:

w solance ze źr. nr 8 („Krystynka)	0,15	mg/l
w solance ze źr. nr 14	0,8	mg/l
w solance ze źr. nr 16	1,1	mg/l
w ługu pokrystalicznym	66	mg/kg.

Wg wyniku badania nr 87 wykonanego przez Szczawno-Zdrój w r. 1952 metody analizy spektralnej w 1 kg ługu znaleziono 54 mg jonu litowego. Natomiast analiza Chem. Instytutu Bad. z r. 1930 podaje o wiele większą zawartość litu, w 1 kg ługu wykryto 1,3 g jonu litowego (2).

Przygotowanie próby do znaczenia rubidu

Badanie na zawartość śladów rubidu wzgl. cezu przez bezpośrednie nanoszenie zagęszczonych roztworów nie dało rezultatu wskutek wielkiej przewagi ilościowej innych pierwiastków współwystępujących w badanej próbie, toteż trudność tą próbowano ominąć w inny sposób. W określonych ilościach zagęszczonych roztworów (25 ługu, 1 l solanki nr 8, 0,51 solanek nr 14 i 16) wytrącono potas jako azotyn potasowo-kobaltowy $K_2NaCoNO_{2/6}$(4). Razem z potasem wytrącają się ewentualne domieszki rubidu i cezu, które również tworzą trudno rozpuszczalne złożone azotyny. Następnie osad złożonego azotynu odsączono, rozpuszczono w stęż. HCl, odparowano do sucha, rozpuszczono w wodzie, zakwaszono stęż. HCl i wysycono siarkowodorem. Po odsączeniu siarczku kobaltu roztwór oparowano i krótko wyprażono (w temp. 500° przez 25 min.). Tak otrzymany osad składał się z chlorku potasu ewentualnie zanieczyszczonego chlorkiem rubidu lub cezu. Osad ten rozpuszczono w 1 ml wody i chromatografowano.

Warunki chromatografowania rubidu

Badając solanki na zawartość rubidu i cezu, dwóch pozostałych pierwiastków z grupy potasowców, należało wybrać odpowiedni rozpuszczalnik, gdyż jak sprawdziliśmy w większości rozpuszczalników podawanych w piśmiennictwie (5, 7, 8, 9, 10) wartości Rf dla potasu, rubidu i cezu są bardzo zbliżone i nie można rozdzielić tych 3 pierwiastków. Najlepszy rozdział potasu, rubidu i cezu uzyskaliśmy stosując fenol wysycony 20% obj. HCl (13, 14).

Jako komory używano szklane naczynie akumulatorowe o wymiarach 50 cm × 21 cm × 19 cm. Chromatografowano technikę spływową, przy użyciu bibuły Whatmana nr 4. Nanoszono 0,03 ml roztworu badanego. Rozwijano chromatogram przez 15 godz. W tym czasie rozpuszczalnik spłynął odległość około 32 cm od linii startu.

Arkusz bibuły wyjmowano, suszono na powietrzu, następnie w suszarce o temp. 100° przez 20 min. i spryskiwano alkoholem 96%-owym. Po wysuszeniu spryskiwano z kolei wywoływaczem azotyno-kobaltanem sodowo-ołowiawym $Na_2PbCo(NO_{2/6})$ (14).

Skład wywoływcza: (octan kobaltu z oryginalnej metody zastąpiono azotanem kobaltu):

a) 12,5 g $Co(NO_3)_2 : 6H_2O$ + 19,0 g $Pb(CH_3COO)_2 : 3H_2O$ w 100 ml wody,

b) 20,7 g $NaNO_2$ w 100 ml wody.

Roztwór a i b zmieszano i dopełniono wodą destylowaną do objęt. 250 ml. Po godzinnym staniu i odsączeniu odczynnik jest gotów do użytku.

Po spryskaniu arkusz bibuły zostawiano na powietrzu przez 10 min. celem lepszego wytrącenia barwnych osadów, następnie przemywano bibułę wodą wodociągową, wtedy na jasnożółtym tle ukazywały się plamy o intensywnie żółtym zabarwieniu.

Wyniki analizy chromatograficznej roztworów wzorcowych chlorków potasu, rubidu i cezu oraz ługu pokrystalicznego podaje tab. II. Metodą

Tabela II

Średnie wartości Rf dla wzorców KCl, RbCl, CsCl i ługu ciechocińskiego w układzie rozpuszczalnika fenol nasycony 20% HCl obj. Temp. 20°—23°. Czas rozwijania się chromatogramu 15 godz. Chromatografia zstępująca.

Chlorek	K	Rb	Cs	Ług pokrystaliczny	
				K	Rb
Średnie wartości Rf	0,12	0,19	0,59	0,11	0,18

tą daje się stwierdzić ślady rubidu jedynie w ługu, natomiast w solankach rabidu nie wykryto . Obecności cezu w solankach nie stwierdzono.

Orientacyjne oznaczenie ilościowe rubidu przez porównanie wielkości i natężenia barwy plamek z serią wzorców wykazało zawartość rubidu ok. 1,2 mg w 1 kg ługu pokrystalicznego.

STRESZCZENIA

Przeprowadzono analizę chromatograficzną solanek ciechocińskich ze źródeł nr 8, 14, 16 oraz ługu pokrystalicznego. Do wykrycia litu stosowano metodę chromatografii wstępującej na bibule Whatman I i zstępującej spływowej na bibule Whatman 4 do wykrycia rubidu i cezu. Analiza chromatograficzna potwierdziła obecność śladów litu w badanych solankach oraz wykryła ślady rubidu jedynie w ługu pokrystalizacyjnym. Obecności cezu nie stwierdzono. Przybliżone ilości jonu litowego w solankach wahają się od 0,15 mg do 1,1 mg w litrze, natomiast w ługu pokrystalizacyjnym ok. 66 mg w 1 kg.

Б. Жищиньска-Флориян, Т. Хомик

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ГРУППЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЦЕХОЦИНСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Содержание

Методом бумажной хроматографии исследовано цехоцинские минеральные источники, а именно ключи № 8, 14 и 16, а также покристаллические щелочи. Для определения лития применялся хроматографический восходящий метод на бумаге Whatman 4, для определения рубидия и цезия метод нисходящий. Хроматографический анализ подтвердил наличие следов лития в исследуемых источниках, а также обнаружил следы рубидия но только в покристаллических щелочах. Наличия цезия нигде не обнаружено. Приблизительные количества иона лития в воде минеральных источников колеблятся от 0,15 мг до 1,1 мг в литре, в покристаллизационных щелочах около 66 мг/л

B. Żyszczyńska-Florian, T. Chomik

A TRIAL OF DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS FROM THE POTASSIUM GROUP IN CIECHOCINEK BRINES BY MEANS OF PAPER CHROMATOGRAPHY

Summary

Chromatographic analysis was carried out of Ciechocinek brines from the springs No. 8, 14, 16 and from post-crystalline lye. For the detection of Lithium the method employed was that of ascending chromatography on Whatman I paper and descending on Whatman 4 paper for detection of Rubidium and Cesium. Chromatographic analysis confirmed the presence of traces of Lithium in the examined salines and detected traces of Rubidium only in postcrystalline lye. Cesium was not found. The approximate amounts of Lithium in salines are between 0,15 mg and 1,1 mg per liter, and in post-crystallization lye about 66 mg in 1 kg.

PIŚMIENNICTWO

1. *Samsonowicz J.:* Wyniki hydrogeologiczne dwu głębokich wierceń w Ciechocinku. W-wa 1954. — 2. *Dominikiewicz M.:* Wody Mineralne Polski. W-wa 1951, str. 147, 327. — 3. *Sandell E.B.:* Colorimetric determination of traces of metals. London 1950, str. 413. — 4. *Struszyński M.:* Analiza ilościowa i techniczna, tom II. W-wa 1948, str. 237. — 5. *Cramer F.:* Weinheim 1953, str. 113, — 6. *Tristram D.R., Phillips C.S.G.:* J. Chem. Soc., 580, 1955. — 7. *Barnabas T., Badve M.G., Barnabas J.:* Die Naturwissenschaften, 41, 478, 1954. — 8. *Erlenmeyer H., Hahn H., Sorkin E:* Helv. Chim. Acta, 34, 1419, 1951. — 9. *Seiler H., Sorkin E., Erlenmeyer H.:* Helv. Chim. Acta, 35, 2483, 1952. — 10. *Beerstecher E.:* Anal. Chem., 22, 1200, 1950.

11. *Burstall F.H., Davies G.R., Linstead R.P., Wells R.A.:* J. Chem. Soc., 516, 1950. — 12. Chromatografia, wyd. zbiorowe, pod red. *Opieńskiej-Blauth.* W-wa 1957, str. 403. — 13. *Steel A.E.:* Nature, 173, 315, 1954. — 14. *Magee R.J., Headridge J.B.:* Analyst, 917, 95, 1957.