

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Гуминовые вещества (ГВ) наиболее распространенные природные органические соединения на Земле. Исходя из химического строения, ГВ относятся к амфолитам с преобладанием катионообменных функциональных групп. В своей структуре они содержат как гидрофильные так и липофильные фрагменты. Гидрофильные группы представлены кислородсодержащими (карбоксильными, гидроксильными и др.), азотсодержащими (аминогруппы, азо-, диазо- и др.) и другими функциональными группами [1]. Общепринято классифицировать ГВ по их растворимости в кислых и щелочных водных средах на гумин – соединения нерастворимые ни в щелочной ни в кислой средах, гуминовые кислоты (ГК) – соединения растворимые в щелочной и кислой среде до рН 2 (по другим источникам до 1), и фульвокислоты (ФК) – соединения растворимые во всем диапазоне рН [2]. При рассмотрении водорастворимых ГВ (ВГВ) будем понимать ту часть ГК, которая растворима в диапазоне рН от 2 до 5,5, а также ФК. Большое разнообразие функциональных групп, наличие значительной дисперсии по константам диссоциации функциональных групп, молекулярным массам и другим факторам не позволяют разработать универсального, эффективного, экспрессного метода определения ВГВ в природных водах. Концентрация ВГВ в природных водах варьируется в широких пределах и может составлять от нескольких миллиграмм до граммов на литр [3].

При миграции через линзы каустобиолитов, подземные воды насыщаются ВГВ, высокая лабильность которых вызывает сложности, как с их количественным определением в водной среде, так и их удалением из воды.

Целью работы является сравнение наиболее распространённых и перспективных методов анализа содержания ВГВ в подземных водах.

Все методы определения содержания ВГВ можно разделить на разрушающие и неразрушающие. Все разрушающие методы основаны на использовании окислителей с последующим детектированием либо продуктов деструкции, либо остатков окислителя.

Наиболее известным из разрушающих методов является метод определения ХПК [4]. Сущность метода заключается в обработке пробы воды бихроматом калия в кислой среде при заданной температуре в присутствии катализатора. Однако данная группа методов, как правило, не позволяет определить точные концентрации ВГВ вследствие неспецифического окисления ВГВ.

Неразрушающие методы основаны на концентрировании ВГВ до количеств, позволяющих их устойчиво идентифицировать. Для концентрирования ВГВ рекомендуется использовать анионообменный материал: диэтиламиноэтилцеллюлозу (ДЭАЭЦ) [3].

В качестве эталонных образцов в работе использованы ВГВ выделенные из поверхностных вод ненарушенного верхового болота «Туршевка-Чертово» и подземных вод. Выделение ВГВ осуществляли постадийно. На первом этапе удаляли взвешенные вещества фильтрованием, после чего ВГВ концентрировали вымораживанием с формированием однонаправленного фронта фазовых переходов «жидкость – лед». Полученный концентрат упаривали на роторном испарителе при 60°C, и досушивали в сушильном шкафу при температуре 50 °С. Подготовку ДЭАЭЦ осуществляли путем перевода его в ОН-форму по методу [3].

ИК-спектры образцов регистрировали на автоматизированном комплексе на основе спектрофотометра Specord M-80 и ПЭВМ IBM в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с KBr. Концентрация анализируемого вещества в таблетке составляла 0,5-1,5 %.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301, снабженном источником повышенной СВЧ-мощности (50 мВт), в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Сигналы органических парамагнитных центров записывали при низком и высоком уровнях СВЧ-мощности: 0,1 и 50 мВт соответственно. Ширину и значение g-фактора определяли по компонентам сверхтонкой структуры иона Mn²⁺. В качестве эталона концентрации ПМЦ использован образец витринита.

Содержание ВГВ в растворах определяли с использованием колориметрического метода, при длине волны 440 нм в кювете с длиной оптического пути 10 мм.

Общее содержание ВГВ в воде, а также интервал отбора проб представлен в таблице 1.

Экспериментально установлено, что ВГВ образуют устойчивые соединения с матрицей анионообменного материала по фронту фильтрации не более 5 см от поверхности ДЭАЭЦ. Образующийся при

этом фронт является стабильным, а последующее элюирование дистиллированной водой не приводит к перемещению (разрыву) фронта в колонке. Согласно [3] регенерацию ДЭАЭЦ рекомендуют проводить с использованием последовательной обработки 0,5 н NaOH → H₂SO₄ → NaOH. Установлено, что данный способ позволяет удалить более 92 % от количества сорбированных ионообменным материалом ВГВ. При исследовании ВГВ подземных вод, данная цифра составляет около 80 % и существенно зависит от глубины отбора вод.

Таблица 1

Глубина отбора образцов воды и общее содержание в них ВГВ

№ образца	Глубина отбора проб	Концентрация ВГВ, мг/л
1	191,2–202,0 м	32,1
2	220,0–230,0	30,6
3	250–262 м	29,8
4	поверхностные воды	97,7

На рисунке представлены данные ИК- спектроскопии образцов комплекса ВГВ с анионитом обработанных разными способами.

Из полученных данных видно, что при обработке комплекса 0,5 н H₂SO₄ (кривая 2) на спектре появляется пик с максимумом при 1720 см⁻¹. Данный максимум обусловлен валентными колебаниями связи С=О кислот; плечо на 1770 см⁻¹. Отсутствие этого сигнала на других спектрах свидетельствует о присутствии в комплексе карбоксильных групп в виде карбоксилат-ионов. Таким образом, метод последовательной обработки позволяет разделить компоненты ВГВ, связанные с катионами железа, и свободные от них, однако не обеспечивает полного извлечения ВГВ, т. к. часть их прочно связана с анионообменным материалом, что не позволяет разрушить комплекс с выделением ВГВ. Из рисунка также следует, что ИК-спектроскопия не позволяет устойчиво идентифицировать ВГВ в комплексе ВГВ-ДЭАЭЦ, т.е. метод не может быть использован для количественного определения ВГВ при анализе их в комплексе с ДЭАЭЦ. Метод позволяет лишь качественно идентифицировать наличие ВГВ в структуре комплекса при его обработке кислотой. Изучение комплексов ДЭАЭЦ с ФК, выделенными из поверхностных и подземных вод показало, что ФК подземных вод содержат в своем составе меньше алифатических фрагментов, по сравнению с ФК поверхностных вод. Аналогичная закономерность прослеживается и для водорастворимых ГК. Данный факт связан с разным метаморфизмом каустобиолитов.

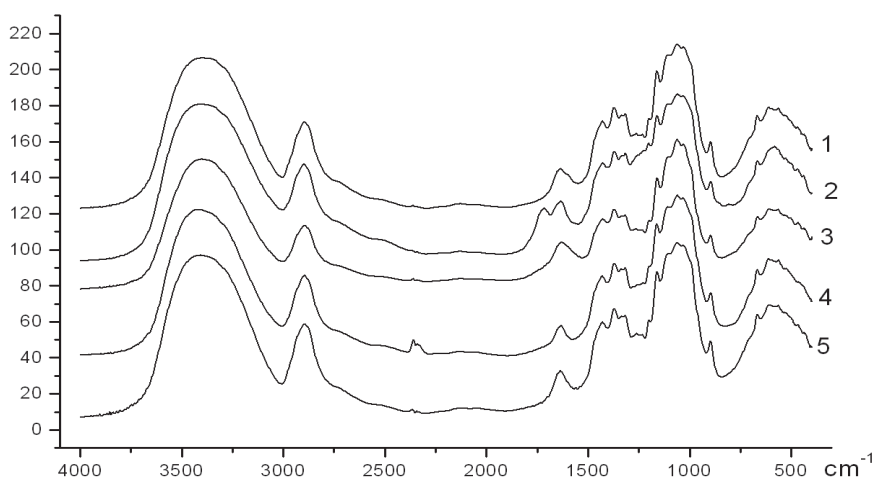


Рисунок. ИК-спектры комплекса ВГВ с ДЭАЭЦ, обработанного разными способами:

- 1 – комплекс, обработанный 0,5 н NaOH;
 2 – комплекс, обработанный 0,5 н H₂SO₄; 3 – комплекс без обработки;
 4 – ДЭАЭЦ обработанная 0,5 н H₂SO₄; 5 – ДЭАЭЦ обработанная 0,5 н NaOH.

Высокая чувствительность метода ЭПР, а также «прозрачность» ДЭАЭЦ создала предпосылки идентификации ВГВ с последующим количественным определением данных соединений. ЭПР-сигнал для эталонных ВГВ имеет следующие параметры: $\Delta H_{0,1 \text{ мВТ}} = 7,0 \text{ Гс}$; $\Delta H_{50 \text{ мВТ}} = 7,4 \text{ Гс}$; $g_{0,1 \text{ мВТ}} = 2,0031$; $g_{10 \text{ мВТ}} = 2,0034$; $A/A_0 = 1,4$. Данные характеристики не свойственны для ГВ торфа. В образцах комплекса ЭПР-сигнал не регистрировался, что может означать отсутствие больших систем полисопряжения как для ФК выделенных из поверхностных, так и из подземных вод. Следует отметить, что полученные данные несколько расходятся с данными о структурных особенностях ФК приведенных в ряде работ [1, 2], в которых указывается, что ФК, в отличие от ГК, обладают более конденсированной структурой. Можно констатировать, что применение ЭПР-спектроскопии не может быть использовано как для целей качественной идентификации, так и количественного определения содержания ВГВ в комплексе с ДЭАЭЦ.

Высокая реакционная способность ВГВ приводит к присутствию в них различных катионов. Метод [3] позволяет не только определять содержание ВГВ, а также дифференцировать эти компоненты на свободные и связанные ВГВ, но и определять содержание в них катионов Fe³⁺. Содержание свободных, связанных ВГВ, а также связанного железа представлено в таблице 2

Следует отметить, что качественная реакция с роданидом калия на ионы железа в исходных пробах дала отрицательный результат, а это однозначно свидетельствует о высокой степени комплексообразования

катионов железа с ВГВ. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что увеличение глубины отбора проб воды, ведет к росту содержания в них катионов железа.

Таблица 2

Формы нахождения ВГВ в воде

№ образца	Содержание ВГВ, мг/л		Концентрация связанного Fe^{3+} , мг/л
	свободных	связанных	
1	30,0	2,1	0,31
2	26,3	4,5	0,39
3	16,8	13,0	0,52
4	96,4	1,3	0,12

Метод, описанный в [3], не позволяет разделить с последующим дифференциальным определением ФК и водорастворимых ГК. Также для точного определения ВГВ и их компонентов требуются эталонные образцы, выделенные из того же объекта, что и исследуемые. Данный процесс является трудоемким, а методика, изложенная в [3], в некоторых случаях непригодна. В частности метод не пригоден для высокоминерализованных подземных вод, из которых сложно извлечь эталонные ВГВ.

Таким образом, рассмотренные методы не позволяют препаративно выделить ВГВ с последующим их разделением на ФК и водорастворимые ГК. Более информативными являются неdestructивные методы анализа. Наиболее пригодным для целей количественного анализа является метод описанный в [3]. Данный метод позволяет, как определить содержание ВГВ, так и связанных катионов Fe. Однако данный метод требует доработки в плане подбора как новых анионообменных материалов, снижающих необратимое связывание ВГВ, так и способа извлечения эталонных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горовая, А.И. Гуминовые вещества. Строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль / А.И. Горовая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко; под ред. И.И. Лиштвана. Киев: Наукова думка, 1995.
2. Попов, А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А.И. Попов. СПб.: Изд-во С.-Петербур. гос. ун-та., 2004.
3. Кирюхин В.К. Определение органических веществ в подземных водах / В.К. Кирюхин, С.Г. Мелькановицкая, В.М. Швец. – Москва: Недра, 1976. – 189 с.
4. ГОСТ 31859-2012 «Вода. Метод определения химического потребления кислорода».