

**В. К. Кирюхин
С. Г. Мелькановицкая
В. М. Швец**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

В. К. КИРЮХИН,
С. Г. МЕЛЬКАНОВИЦКАЯ,
В. М. ШВЕЦ

551.49

ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

1483



НЕДРА МОСКВА 1976



Кирихин В. К., Мелькановицкая С. Г., Швед В. М.
Определение органических веществ в подземных водах. М., «Недра», 1976. 189 с.

В книге описаны современные методы определения органических веществ подземных вод. Значительное место отведено способам исследования их элементарного, группового и индивидуального состава с использованием последних достижений физико-химического анализа. Приведены сводки и рекомендации по отбору и консервированию проб воды, методам выделения и фракционирования органических веществ вод. Дана характеристика органических веществ различного типа подземных вод, полученная на основе рекомендуемых методов анализа, и рассмотрена роль водорастворенных органических веществ в геохимических процессах.

Книга предназначена для специалистов гидрохимиков, гидрогеологов, геологов и геохимиков, изучающих подземную гидросферу.

Табл. 16, ил. 31, список лит. — 199 назв.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга написана специалистами ВНИИ гидрогеологии и инженерной геологии (ВСЕГИНГЕО) Министерства геологии СССР. Она задумана как методическое руководство по анализу органических веществ подземных вод, не загрязненных бытовыми и промышленными отходами.

Вместе с тем описанию методов определения органических веществ предпосланы главы (первая часть книги), в которых дается в сжатом виде представление о целях и задачах органической гидрогеохимии как одного из научных направлений гидрогеологии. Материалы этих глав повышают общую ценность руководства, так как расширяют наши представления о роли органического вещества, содержащегося в подземных водах, и позволяют более глубоко ориентироваться в выборе и оценке предлагаемых методов.

В книге отражены главным образом те методы, которые были разработаны и испытаны на практике во ВСЕГИНГЕО. Описываются отдельные методики для анализа подземных и поверхностных вод, которые во ВСЕГИНГЕО широко не апробировались, но представляют интерес.

Достоинством книги являются критические обзоры, предпосланные описанию рекомендуемых методов, которые помогут оценить возможности отдельных разработок и творчески их использовать.

Методы аналитического определения органических веществ в подземных водах специфичны. Главная их специфика определяется требованиями высокой чувствительности анализа в широком диапазоне минерализации — от пресных вод до рассолов.

Методы анализа органических веществ незагрязненных подземных вод, как и сама органическая гидрогеохимия, только зарождаются, поэтому имеют ряд недостатков. Нет сомнения, что эти методы будут развиваться и совершенствоваться. Основное направление дальнейшего развития органического гидро-

химического анализа будет связано с разработкой новых методов определения индивидуальных природных водорастворенных органических веществ на основе современных инструментальных методов исследования таких, как газовая и жидкостная хроматография, хроматомасс-спектрометрия, инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия и др.

Можно надеяться, что книга поможет постановке и развитию органической гидрогеохимии в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся изучением подземных вод. Кроме того она может быть полезна специалистам, которые изучают природные воды в самых различных целях.

И. Ю. Соколов

ВВЕДЕНИЕ

Органическая гидрогеохимия является новым научным направлением в геологии. Ее задачей и содержанием является изучение количества, состава, закономерностей распределения органических веществ подземных вод и их роли в геологических, геохимических и других процессах. В настоящее время успешное решение многих теоретических и практических проблем геологии, геохимии и гидрогеологии связано с органической гидрогеохимией. Среди них такие проблемы, как образование нефти, формирование месторождений нефти и газа и гидрогеохимические поиски их, миграция и концентрация различных элементов в подземных водах, ведущая иногда к образованию рудных месторождений и промышленных вод; формирование некоторых типов минеральных вод и оценка перспектив их использования в лечебных целях; охрана подземных вод от загрязнений; питьевое и техническое использование пресных подземных вод и др.

До 1950 г. сведения об органических веществах подземных вод носили разрозненный и частный характер [98, 143]. В 1953 г. во ВСЕГИНГЕО начато изучение органических веществ в подземных водах в связи с выдвинутой профессором М. Е. Альтовским «гидрогеологической» гипотезой образования нефти [6]. Одной из первых задач явилось количественное изучение важных суммарных характеристик органического вещества — углерода ($C_{орг}$) и азота ($N_{орг}$). Во ВСЕГИНГЕО были разработаны специальные методы определения $C_{орг}$ и $N_{орг}$, учитывающие специфику минерального состава подземных вод [24]. Применение этих методов к изучению подземных вод территории СССР позволило получить новые данные о количественном содержании в них органических веществ. Были предложены также специальные модификации методов, позволяющие оценивать сумму органических кислот, летучие с паром органические кислоты в подземных водах разной минерализации.

Наряду с количественными разработаны качественные методы, дающие возможность получить сравнительные характеристики разного типа вод путем использования условных показателей (капиллярно-люминесцентный метод) и данных об определенных веществах (тонкослойная хроматография), а также информацию о структурных особенностях органических веществ подземных вод (ИК-спектроскопия).

В настоящее время изучение органических веществ подземных вод не может ограничиваться определением общих параметров, дающих качественные и количественные характеристики широких групп их компонентов. Разработанные газохроматографические методы определения в подземных водах индивидуальных жирных кислот и ароматических углеводородов позволили перейти к изучению молекулярного состава водорастворенных органических веществ. Исследование индивидуального состава — основа глубокого познания генезиса органических веществ подземных вод и их роли в геохимических процессах.

Применение различных методов исследования расширило наши представления о составе органических веществ подземных вод. С их помощью полнее выявлена роль водорастворенных органических веществ в основном гидрогеохимическом процессе — формировании макро- и микрокомпонентного химического состава природных вод. Во-первых, водорастворенные органические вещества служат материальной и энергетической базой микробиологических процессов, протекающих в подземных водах и являющихся одной из движущих сил гидрогеохимических процессов. Во-вторых, образование органических миграционных форм (комплексов) многих элементов — один из основных механизмов изменения равновесия в системе вода — порода. В-третьих, водорастворенные органические вещества оказывают существенное влияние на физико-химические свойства воды как растворителя путем изменения ее молекулярно-кинетического состояния. Кроме того, органические вещества, участвуя непосредственно в окислительно-восстановительных процессах, могут влиять на формирование химического состава подземных вод.

ЧАСТЬ I

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА ГИДРОГЕОСФЕРЫ
И ИХ ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ**

Глава I

**ФОРМИРОВАНИЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

*Источники поступления органических веществ
в подземные воды*

Академик В. И. Вернадский неоднократно указывал, что вода находится в динамических равновесиях с разнообразными телами неорганической природы, а также с водными организмами, микроорганизмами и наземной растительностью [30]. Следуя выделенным В. И. Вернадским трем кругооборотам — равновесиям, вопрос происхождения органических веществ подземных вод следует рассматривать в тесной взаимосвязи с органическими веществами разнообразных природных объектов — поверхностных вод и атмосферных осадков, морских вод и иловых растворов, горных пород и поровых растворов, почвенного покрова и наземной растительности (рис. 1).

Анализ содержания и состава органических веществ в различных типах природных вод, в почвах, породах и илах показывает, что во всех этих природных объектах содержится широкая гамма разнообразных органических соединений. Это прежде всего органические кислоты (жирные, нафтеновые, аминокислоты и др.), битумы (масла, воск, смолы, жиры), фенолы, гумусовые вещества и др. Наличие одних и тех же органических соединений в различных природных объектах свидетельствует о тесной связи мигрирующих между ними веществ, а также об общности исходных органических продуктов. В различных природных водах содержатся примерно одни и те же группы органических веществ и даже индивидуальные органические соединения. Это белки, жиры, углеводы, органические кислоты, гумусовые и битумные вещества.

Общее содержание органического вещества в почвах, породах и природных водах различно:

Природные объекты	Содержание, %
Почвы	$n \cdot 10^0 - 1 \cdot 10^1$
Морские и океанические илы	$n \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^1$

Горные породы (среднее)	$n \cdot 10^{-1}$
Подземные воды	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1}$
Почвенные растворы	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-1}$
Поровые растворы	$n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$
Иловые растворы	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$
Поверхностные воды суши	$n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-3}$
Морская вода (среднее)	$n \cdot 10^{-4}$
Атмосферные осадки (среднее)	$n \cdot 10^{-4}$

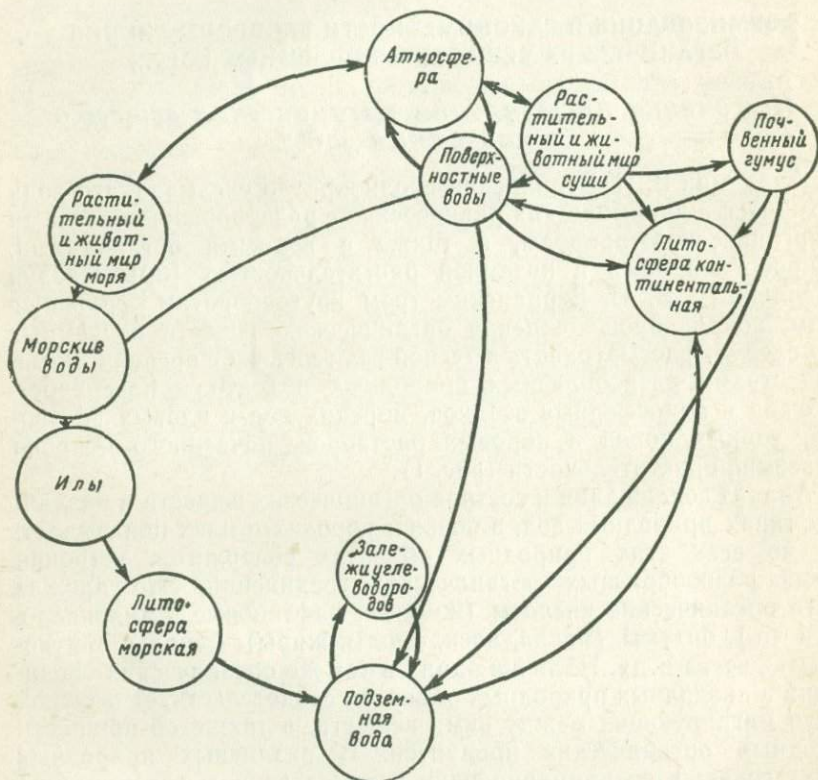


Рис. 1. Схема круговорота органических веществ

Наибольшее количество органического вещества содержится в почвах и илах. Так, в различных типах почв содержится в среднем от 1 до 10% и максимально до 73%. В некоторых морских илах содержание органического вещества достигает 10%, но в среднем в илах его меньше, чем в почвах. Максимальное содержание органического вещества в подземных водах и поч-

венных растворах порядка $n \cdot 10^{-1}\%$, что соответствует средним содержаниям органического вещества в горных породах. Максимальные величины органического вещества в подземных водах характерны для вод нефтегазовых месторождений (граммы на литр, или $n \cdot 10^{-1}\%$), тогда как в водах вне месторождений оно составляет всего $n \cdot 10^{-3}\%$. Менее всего органического вещества содержится в атмосферных осадках и океанических водах ($n \cdot 10^{-4}\%$). Особое положение занимают болотные воды, содержащие большое количество гумусовых органических веществ. Судя по количественной характеристике органического вещества, можно считать главными его источниками для подземных вод почвы (почвенные растворы) и горные породы.

Часть органических веществ поступает в подземную воду в «готовом виде» и может сохраняться в ней длительное время. Это в основном химически и биохимически стойкие соединения типа гумусовых и других веществ. Другая — нестабильная часть — является продуктом сложных физико-химических и биохимических превращений. Следует подчеркнуть, что органическое вещество существенно отличается от минеральных соединений подвижностью и способностью участвовать в разнообразных, иногда весьма быстро протекающих процессах. Кроме того, оно более подвержено воздействию «живого вещества», которое в ряде случаев определяет метаморфизацию органического вещества. В одних условиях она приводит к полному уничтожению органических веществ (до перевода в конечные простейшие продукты — двуокись углерода и воду), а в других — к образованию весьма сложных соединений.

С атмосферными осадками в грунтовые и более глубокие подземные воды попадают белковые вещества, аминокислоты, амины, сахара, эфиры, органические кислоты и др. Те же вещества, а также жиры, гумусовые вещества, витамины, ферменты, пигменты переходят в подземные воды при инфильтрации поверхностных вод.

Очень важным источником поступления органического вещества в подземные воды являются почвы. В. И. Вернадский [30] в 1934 г. в книге «История природных вод» писал: «...вода метеорная, которая проникла в почву и которая стекает дальше и глубже, через родники и верховодки в речные бассейны или в подземные пластовые воды, уже является резко измененной в своем составе по сравнению с метеорной ... водой. Частным случаем такого изменения является и то органическое вещество, которое в ней концентрируется и которое вырабатывается в почвенном растворе» (с. 321). Известный исследователь почвенного гумуса академик И. В. Тюрин, рассматривая схему процессов превращения органического вещества в почвах, определенную роль отводил «вымыванию» из почв водой части гумусовых веществ и промежуточных продуктов распада исходных органических остатков.

Гравитационная вода почв, просачивающаяся вниз под влиянием силы тяжести, формирует подпочвенные грунтовые воды. В состав водорастворимых органических веществ почвенных растворов входят индивидуальные органические вещества, являющиеся продуктами метаболизма животных, растений и микроорганизмов, а также продуктами их разложения, и специфические высокомолекулярные гумусовые вещества. Среди первых в почвенном растворе присутствуют органические кислоты, аминокислоты, сахара, спирты, эфиры, ферменты, витамины, токсины и др. Однако основная масса состоит из высокомолекулярных специфических — гумусовых веществ, главным образом, фульвокислот, гумусовых кислот и их солей. Содержание последних в почвенных растворах достигает нескольких граммов в 1 л.

Переход продуктов жизни суши в подземные воды осуществляется путем инфильтрации атмосферных, поверхностных и почвенных вод на инфильтрационных этапах истории подземных вод. На седиментационных этапах в подземные воды попадают органические вещества морского происхождения вместе с иловыми водами. Органическое вещество в иловых водах изучено еще очень слабо. Содержание $C_{орг}$ в них составляет примерно первые десятки миллиграммов в 1 л. Еще меньше данных об органическом веществе поровых растворов [60; 94; 135].

Для вод инфильтрационного и седиментационного происхождения весьма важное значение имеет переход органического вещества из горных пород. В последних выделяются три основные группы органических веществ — битум, гуминовые кислоты и остаточное (нерастворимое) органическое вещество. Битумы представляют собой сложную смесь соединений, включающую углеводороды, органические кислоты, вещества жирового, воскового и смолистого характера и др. Остаточное вещество и гуминовые кислоты состоят из высокомолекулярных соединений сложной химической структуры. Наибольшее количество рассеянного органического вещества содержится в глинах (0,9%), а наименьшее в песках и карбонатных породах (0,2%). Органическое вещество растворяется в подземной воде. Об этом свидетельствуют природные наблюдения и экспериментальные исследования по растворению органического вещества пород дистиллированной водой, искусственными растворами и природными подземными водами [87; 125]. Опытами показано, что повышение температуры и давления, насыщение вод двуокисью углерода приводит к активизации процесса растворения. Между породой и водой существует двустороннее взаимодействие, вероятно регулируемое соотношениями концентраций, адсорбционной способностью пород и другими процессами и заключающееся в переходе некоторых органических веществ из пород в воду, а других — из воды в породу.

Нефтяные залежи, хотя и занимают небольшие участки среди подземных вод, все же оказывают существенное влияние на геохимическую обстановку недр и обогащение вод нефтегазовых месторождений органическими веществами. В. И. Вернадский считал, что характер и количество органических веществ и газов, растворенных в водах нефтяных месторождений, является одной из важнейших характеристик этих вод. «Нефти и воды,— писал В. И. Вернадский,— собираются вместе в зависимости от общих условий, которым подчинены в земной коредвигающиеся жидкости. Они, так же как и газы, собираются в дислоцированных участках земной коры, тесно смешиваются и разделяются, образуя несмешивающиеся растворы или эмульсии только благодаря резко отличным физическим свойствам. При таких смешениях, при длительности соприкосновения, при проникновении газами, при высокой температуре, приближающейся, а может быть иногда и превышающей 100° , идут многочисленныи химические взаимодействия между водами и углеводородами» [30]. На долю углеводородов и нефти приходится в среднем 92%. Остальную часть составляют смолы и асфальтены, а также другие кислородные, сернистые и азотистые соединения, такие, как нафтеновые кислоты (0,5%), ароматические, жирные и другие кислоты, фенолы (0,05%), порфирины и т. д. [58].

Известно, что жидкие углеводороды в той или иной степени растворимы в воде. Например, при температуре 20°C в 100 г воды растворяется бензола 180 мг, а толуола 47 мг. При повышении температуры растворимость углеводородов быстро возрастает. То же явление наблюдается при добавках в воду солюбилизаторов (явление коллоидной растворимости). По мере повышения молекулярного веса нормальных жидких углеводородов их растворимость уменьшается — высокомолекулярные углеводороды при нормальных условиях в воде практически не растворяются. Скопления органического вещества в виде углей, вероятно, не играют существенной роли в обогащении органическим веществом подземных вод в связи с высокой метаморфизацией углей.

Таким образом, основными путями перехода органических веществ в подземные воды являются миграции с земной поверхности на инфильтрационных этапах и из морских бассейнов на седиментационных этапах. В дальнейшем к «исходному» органическому веществу добавляются водорастворимые органические соединения пород и нефтей.

Помимо естественных источников поступления органических веществ в подземные воды, в настоящее время нельзя не учитывать загрязнение подземных вод промышленными стоками. Принимаемые в нашей стране меры по охране природы направлены на обеспечение оптимальных взаимоотношений между экологическими процессами и деятельностью человека. Важно знать и направлять в нужную сторону процессы, ведущие к иску-

ственному изменению содержания и состава органических веществ подземных вод.

Наиболее вероятными «загрязнителями» подземных вод могут быть предприятия пищевой, кожевенной, текстильной, деревообрабатывающей, химической и нефтеперерабатывающей промышленности, сбрасывающие отходы в неочищенном виде в поверхностные воды, с которыми нередко они попадают в водоносные горизонты грунтовых и артезианских вод, используемых для хозяйственно-питьевого снабжения. Качественный состав органических веществ сточных вод весьма разнообразен, а содержание их может достигать значительных величин:

Пищевая промышленность	Белки, углеводы, жиры, уксусная и пропионовая кислоты
Кожевенная промышленность	Фенолы (до 5 г/л)
Текстильная промышленность	Этиловый эфир, масляная кислота, амиловый эфир, глицерин, ацетон, анилин, бензол, аминокислоты, углеводы
Термическая переработка топлива	Фенолы (5—12 г/л)
Газификация бурого угля	Уксусная, пропионовая, масляная, валерьяновая кислоты, ацетон, ацетальдегид, пиридин
Сухая перегонка древесины	Фенолы, органические кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, углеводы, углеводороды, пиридин
Лесохимическая промышленность	Фенолы, метиловый спирт, уксусная кислота, скипидар, кетоны, эфиры, масла, формалин
Гидролизное производство	Фурфурол, сахара, жирные кислоты (в пересчете на уксусную до 1,5 г/л)
Целлюлозное производство	Сахара, фурфурол, смолы, лигнин, оксикислоты, жирные кислоты, ванилин
Химическая промышленность: производство органических красителей	Бензол, анилин, нитросоединения
производство душистых веществ	Эфиры, спирты, альдегиды, кетоны, крезол, фенолы
производство ядохимикатов	Органические пестициды — эфиры, фенолы, органические кислоты
производство синтетических жирных кислот	Низко- и высокомолекулярные жирные кислоты, альдегиды, оксикислоты (до 6 г/л)
производство моющих средств	Жиры, растительные и животные масла, углеводороды, жирные кислоты, фенолы
Нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность	Нефть и нефтепродукты в коллоидном и растворенном состоянии (1,5—3,0 г/л)

Часть попадающих в водоносные горизонты органических веществ в результате физико-химических и биологических процессов разлагается до простых соединений (самоочищение воды). Однако в связи с непрерывным ростом промышленности

и увеличением использования воды в различных производствах при одновременном нарушении правил охраны водоисточников и несовершенстве или отсутствии специальных методов обработки сточных вод, естественное самоочищение подземных вод сравнительно невелико. Так, в статье американских исследователей Робинсона и др. (188) сообщается об исследованиях органических веществ в подземных водах штата Иллинойс. В результате было выяснено, что подземные воды более загрязнены органическим веществом (от 1,5 до 7,3 мг/л), чем речные (от 0,2 до 0,4 мг/л). По данным элементарного состава органических веществ (С, Н, О) сделан вывод о том, что подземные воды непосредственно связаны с земной поверхностью.

Процессы, условия и факторы формирования органических веществ подземных вод

В настоящее время в органической гидрогеохимии наименее изученными являются процессы формирования водорастворенных органических веществ [59; 83; 92; 143]. М. Е. Альтовский писал: «Вся крайне сложная и запутанная гамма процессов и реакций, возможно, будет расшифрована и воспроизведена только в будущем специалистами соответствующих отраслей знаний. Поэтому в данное время уместно говорить лишь о некоторых преимуществах тех или иных процессов на основании имеющихся исходных веществ, конечных продуктов реакций, очень редко с учетом промежуточных продуктов и, наконец, с учетом некоторых условий, благоприятствующих течению отдельных процессов или реакций» [92; с. 261].

В подземных водах происходят разнообразные физико-химические и биохимические процессы. Учитывая, что в последних одно из главных мест занимают органические вещества как источник энергии для микроорганизмов, деятельность микрофлоры подземных вод по преобразованию растворенных органических веществ следует признать ведущей.

Всякое преобразование веществ связано с изменением их внутренней энергии. Из органических соединений наиболее высокий энергетический уровень занимают углеводороды. За ними следуют фенолы, простые жиры, альдегиды. Низким уровнем энергии характеризуются сложные эфиры и органические кислоты. В большинстве случаев количество свободной энергии уменьшается с уменьшением числа атомов углерода. Для образования сложных соединений из более простых необходима внешняя энергия, источником которой могут быть деятельность микрофлоры, процесс радиоактивного распада, внутриземное тепло и т. д.

Содержание и распределение органических веществ в подземных водах зависят от природных физико-географических и геолого-гидрогеологических условий (табл. 1). Сейчас можно считать установленным, что концентрированию органических

веществ в водах способствуют обогащенность пород рассеянным органическим веществом, высокие температуры и давления, затрудненный водообмен, восстановительная среда, наличие залежей нефтей и газоконденсатов. Неоднозначное влияние оказывают минерализация, химический состав вод и величина рН.

Таблица 1

Влияние различных факторов на формирование органической составляющей подземных вод

Условия и факторы	Характер влияния	Причины
Физико-географические условия	Увеличение содержания органических веществ в грунтовых водах гумидных областей по сравнению с аридными областями	Низкие среднегодовые температуры, обилие влаги, богатая наземная растительность, тесная связь грунтовых и поверхностных, в том числе болотных вод и др.
Глубина залегания подземных вод	В грунтовых водах и в неглубоких пластовых водах уменьшение содержания органических веществ с глубиной В глубоких пластовых водах увеличение содержания органического вещества с глубиной (по сравнению с грунтовыми водами)	Адсорбция, коагуляция, химическое окисление, биохимическое разложение и др.
Температура	В грунтовых водах районов с холодным климатом (низкие среднегодовые температуры 2—5° С) увеличение содержания органических веществ В глубоких пластовых водах увеличение содержания органических веществ с повышением температуры (> 30° С) Активизация процессов превращения органических веществ с повышением температуры	Переход органических веществ из пород Заторженность разлагающей деятельности микрофлоры, снижение активности окислительных реакций
Динамичность подземных вод	Замедленный (затрудненный) водообмен способствует накоплению органических веществ в подземных водах	Повышение фильтрационного и диффузионного извлечения органических веществ из пород
Минерализация подземных вод	Уменьшение содержания органических веществ в приконтурных водах нефтяных месторождений с увеличением минерализации	Деструкция, увеличение скоростей протекания химических реакций, влияние на биохимические процессы
Химический состав вод	Параллельное увеличение содержания органических веществ в водах и их минерализации Уменьшение содержания органических веществ в приконтурных водах нефтяных месторождений от щелочных к хлоридно-кальциевым водам	Увеличение времени контакта с породой (нефтяной залежью) Уменьшение растворимости органических кислот и других компонентов нефти Одновременное фильтрационное и диффузионное извлечение минеральных солей и органических веществ из пород Уменьшение растворимости кислородных компонентов нефти

Условия и факторы	Характер влияния	Причины
<p>Величина рН</p> <p>Окислительно-восстановительная обстановка</p> <p>Обогащенность пород рассеянным органическим веществом</p> <p>Наличие нефтегазовых месторождений</p>	<p>Неоднозначный</p> <p>В окислительной обстановке — уменьшение содержаний органических веществ в водах, появление промежуточных продуктов окисления</p> <p>В переходной обстановке — неустойчивый геохимический режим</p> <p>В восстановительной обстановке — восстановление органических веществ, нахождение их в наиболее устойчивом состоянии. Тенденция к увеличению органических веществ в водах</p> <p>Увеличение содержания органических веществ в водах с увеличением содержания в вододержащих и водопроводящих породах рассеянного органического вещества</p> <p>Увеличение общего содержания и специфических компонентов органических веществ в водах, связанных с нефтегазовыми залежами</p>	<p>В щелочных водах нейтрализация органических кислот: в кислых водах при высоких температурах — улетучивание жирных кислот; влияние на ход биохимических процессов — в щелочной среде дезаминирование аминокислот с образованием жирных кислот, в кислой — декарбоксилирование аминокислот с образованием аминов</p> <p>Окисление, аэробный распад органических веществ</p> <p>Окислительно-восстановительные реакции</p> <p>Восстановление органических веществ, анаэробные биохимические процессы</p> <p>Фильтрационное и диффузионное извлечение органического вещества из пород</p> <p>Конвекционно- и молекулярно-диффузионный переход компонентов нефти</p>

Остановимся на основных процессах, влияющих на трансформацию органических веществ в подземных водах.

Биохимические процессы. Геологическая деятельность микрофлоры, как писал М. Е. Альтовский [4], выражается в аэробном разложении остатков наземной растительности — клетчатки, углеводов, белков. При распаде белков (гниении) образуются органические кислоты, аминокислоты, амины, меркаптаны, двуокись углерода, сероводород, аммиак. При диссимляции углеводов микроорганизмы образуют разнообразные кислоты и спирты. Клетчатковые бактерии сбраживают клетчатку до жирных кислот (в основном уксусной и масляной). Имеются данные, свидетельствующие об анаэробном окислении углеводов [101].

Химические реакции. Гидролиз, поликонденсация, каталитическая гидрогенизация, декарбоксилирование органических кислот и другие процессы приводят к разнообразным превращениям растворенных органических веществ. Наибольший интерес представляет образование углеводов из органических кислот путем их гидрогенизации. Органические кислоты легко вступают в реакции с неорганическими компонентами, образуя соли и комплексные соединения. При щелочной реакции раствора, повышенных давлении и температуре, при наличии в растворе различных химических катализаторов соли органических кислот могут восстанавливаться до углеводов. Эксперименты по гидрированию гуминовых, нафтеновых и жирных кислот в течение 7 дней при температуре 75°C и давлении $\sim 400\text{--}600$ кПа * привели к образованию метановых и нафтеновых углеводов и соединений с метиленовыми и карбоксильными группами [85]. Образование углеводов, особенно низших метановых, может происходить путем декарбоксилирования карбоновых кислот, т. е. путем отщепления CO_2 от солей этих кислот [114].

Важное место занимает гидролиз различных соединений: жиры распадаются на глицерин и жирные кислоты, белки — на аминокислоты, воск — на кислоты и спирты, клетчатка — на сахара. Последние экспериментальные данные свидетельствуют о возможности образования фенолов, низших органических кислот и спиртов путем гидролиза сложных ароматических эфиров [52]. В подземных водах помимо перечисленных имеют место и другие химические превращения, например: низкотемпературные каталитические реакции, окисление углеводов, расщепление сложных кислородных соединений и др.

Сложные физико-химические и физические процессы протекают при взаимодействии подземных вод с породами и нефтями.

При фильтрации подземных вод по водовмещающим и водопроницающим породам имеет место главным образом фильтрационное извлечение («выщелачивание») органических веществ, при котором основную роль играет отвод этих веществ по порам и трещинам пород, вызванный движением подземных вод. При фильтрации подземных вод вдоль кровли и подошвы водупоров (как правило, глинистых) происходит главным образом диффузионное извлечение органических веществ из породы. Фильтрация водных растворов в горных породах сопровождается процессами их физико-химического взаимодействия, результатом которых является поглощение органических компонентов раствора твердой фазой (сорбция, ионный обмен и др.) или, наоборот, его обогащение (десорбция, растворение и др.) за счет рассеянного органического вещества пород [92].

* 101, 325 кПа равен 1 атм.

1483

При взаимодействии вод с нефтями имеет место растворение и диффузия компонентов нефти. Причем помимо конвекционно-диффузионного потока органических веществ от нефтегазовой залежи вдоль водоносных горизонтов вверх и вниз по разрезу возникает молекулярная диффузия. Построенные нами, по данным А. С. Зингера [50], кривые изменения концентрации бензола и фенолов в зависимости от расстояния от залежи по вертикали имеют экспоненциальный вид, что по С. И. Смирнову [119] характеризует процесс диффузионного массопереноса.

Однако взаимодействие вод с нефтями не носит однонаправленный характер. Так, наши опыты [92] показали сложные качественные взаимоотношения органических веществ вод и нефтей. В частности, они подтвердили известное свойство углеводородов нефтей растворять или диспергировать такие органические вещества, как эфирные масла, смолы, высокомолекулярные соединения и др.

В заключение следует отметить, что в природной обстановке процессы формирования органической составляющей подземных вод гораздо сложнее, чем это удастся воспроизводить в лаборатории. Усиление работ в области физико-химического моделирования природных процессов миграции, концентрации и превращений органических веществ подземных вод позволит быстрее приблизиться к решению ряда теоретических геологических проблем, таких, как образование нефти, рудных месторождений, формирование промышленных концентраций химических элементов в водах и др.

Содержание, состав и закономерности распределения органических веществ в подземных водах

О количественном содержании органических веществ, растворенных в подземных водах, обычно принято судить по органическому углероду ($C_{орг}$), который в среднем составляет около половины элементного состава водорастворенного органического вещества. Поэтому удваивая значения $C_{орг}$, получают сравнительно полную оценку общего содержания органических веществ. Более точным было бы количественное определение всех основных индивидуальных соединений, входящих в состав растворенного органического вещества. Однако сделать это в настоящее время сложно из-за большого числа этих соединений, низкого содержания многих из них в подземных водах и значительных трудностей точного их аналитического определения. Согласно принятой во ВСЕГИНГЕО методике, общее количество органического вещества оценивается по сумме органического углерода $\Sigma C_{орг}$ трех основных групп соединений, определяемых в подземных водах — органического углерода нелетучих веществ ($C_{орг. нел}$), органического углерода летучих основных и

нейтральных веществ ($C_{\text{орг. л}}$) и органического углерода летучих органических кислот ($C_{\text{орг. к}}$). (Детальную расшифровку этих понятий см. с. 88).

Качественный состав органических веществ подземных вод очень сложен. По названным причинам многие индивидуальные соединения в настоящее время не определяются в подземных водах и часто заменяются обобщенной характеристикой в виде группового состава или косвенными показателями. Данные о полном элементном составе органического вещества подземных вод (C, H, N, S, O, P) относятся лишь к отдельным его группам, но и их очень мало. О качественном составе органического вещества подземных вод можно судить по данным рис. 2. Ориентировочные содержания различных органических веществ в подземных водах (в мг/л) следующие:

$C_{\text{орг}}$ (без летучих кислот)	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$
$N_{\text{орг}}$	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$
$P_{\text{орг}}$	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^0$
Жирные кислоты	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^3$
Нафтеновые кислоты	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^2$
Фенолы	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Бензол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Толуол	$n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^1$
Аминокислоты (в пересчете на N)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-3}$
Амины (то же)	$n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-4}$
Битум (хлороформный экстракт)	$n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^2$

В настоящее время не все приведенные на рис. 2 органические вещества определяются в подземных водах количественно, некоторые из них обнаружены пока лишь качественно. Среди последних следует назвать гетероциклические соединения, углеводы, терпены, уроновые кислоты, альдегиды. Наиболее полно охарактеризованы с применением надежных методов анализа такие вещества, как летучие органические кислоты, фенолы, ароматические углеводороды (бензол и его гомологи). Значительно меньше данных по количественному содержанию в подземных водах имеется для гумусовых веществ, масел, смол, эфиров, спиртов, аминов, аминокислот. Ряд органических веществ, обнаруженных в поверхностных водах, в подземных водах еще не определен. Это белки, жиры, формалин, ацетон, ацетальдегид, фурфурол, витамины, ферменты и др.

При изучении органических веществ подземных вод как весьма подвижных, активных и изменчивых компонентов очень важным является единый методический подход к исследованию.

Это обстоятельство имеет особое значение для статистической обработки и сравнительной оценки получаемого фактического материала, который должен удовлетворять ряду необходимых

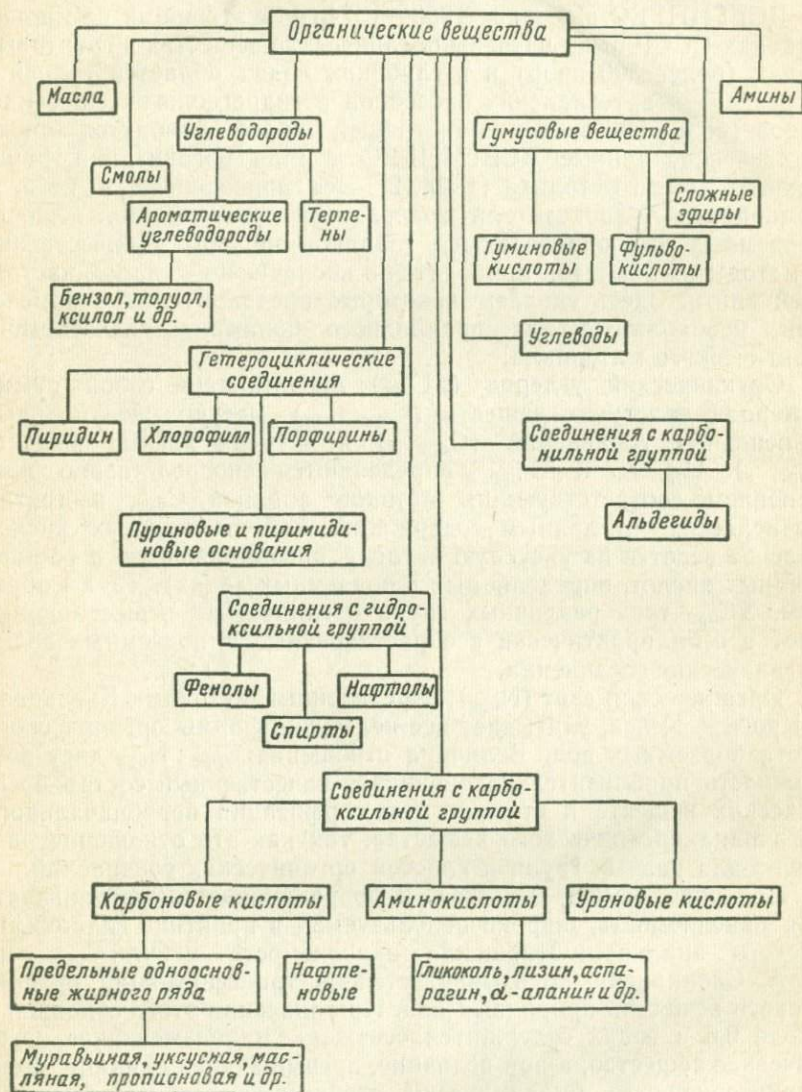


Рис. 2. Органические вещества, содержащиеся в подземных водах

требований. Во-первых, сравниваемые анализы должны быть выполнены по единой методике. Во-вторых, время производства анализа должно быть максимально приближено ко времени

отбора пробы. В-третьих, должен быть соблюден единый геолого-гидрогеологический принцип накопления данных. Все эти и другие условия и требования соблюдались при исследованиях растворенных органических веществ, проведенных во ВСЕГИНГЕО в течение 1953—1974 гг. За это время во многих районах СССР были изучены органические вещества в грунтовых водах (более 300 проб) и в глубоких водах областей транзита и разгрузки артезианских бассейнов и гидрогеологических массивов (более 500 проб). В настоящей работе приводятся только фактические данные ВСЕГИНГЕО и ряда организаций, работающих по его методике (табл. 2). Все приведенные в табл. 2 компоненты и показатели содержания органических веществ подземных вод определяются главным образом количественно и методы их анализов приводятся в последующих главах настоящей книги. Здесь сделаем некоторые предварительные замечания, необходимые для правильного понимания излагаемого фактического материала.

Органический углерод ($\Sigma C_{\text{орг}}$) представляет собой сумму углерода нелетучих веществ ($C_{\text{орг. нел}}$), летучих нейтральных и основных соединений ($C_{\text{орг. л}}$) и летучих кислых веществ ($C_{\text{орг. к}}$). $C_{\text{орг. нел}}$ и $C_{\text{орг. л}}$ определяются непосредственно с применением соответствующих методов анализа $C_{\text{орг}}$, а третий вычисляется по данным содержания летучих жирных кислот (расчет ведется на уксусную кислоту, преобладающую в составе жирных кислот, определяемых в подземных водах). Таким образом, $\Sigma C_{\text{орг}}$ трех различных групп органических веществ включает в себя практически все растворенные в подземных водах органические соединения.

Органический азот ($N_{\text{орг}}$), определенный методами Кьельдаля и Крога — Кейса, учитывает все нелетучие формы органического азота подземных вод. Величина отношения $C_{\text{орг}} : N_{\text{орг}}$ дает возможность приблизительно оценивать качественный состав органических веществ и степень метаморфизации первоначального источника органического вещества, так как это отношение различно для разных групп и классов органических соединений.

Под окисляемостью в табл. 2 подразумевается перманганатная окисляемость, широко используемая в практике гидрохимического анализа. Отношение окисляемость мгО/л : $C_{\text{орг}}$ по Б. А. Скопинцеву, показывает степень трансформации органического вещества природных вод. При значении этого отношения около 0,6 в водах содержится «свежее», малоизмененное органическое вещество, а при величине, превышающей единицу, воды характеризуются биохимически стойким, метаморфизованным органическим веществом.

Летучие жирные кислоты определяются методом потенциометрического титрования и методом газожидкостной хроматографии (см. с. 115). Органические кислоты, исследуемые методом Дилалло и Альбертсона (см. с. 110), включают в себя

Таблица 2

Содержание органических веществ подземных вод различных областей их формирования, мг/л

Органическое вещество	Грунтовые воды			Подземные воды областей стока			Подземные воды областей разгрузки		
	<i>n</i>	\bar{x}	<i>N</i> , %	<i>n</i>	\bar{x}	<i>N</i> , %	<i>n</i>	\bar{x}	<i>N</i> , %
$C_{\text{орг. нел}}$	308	3,6	100	319	4,1	100	215	8,6	100
$C_{\text{орг. л}}$	28	21,1	100	29	34	100	45	35,9	100
$C_{\text{орг. к}}$	—	2,7	—	—	10,4	—	—	8	—
$C_{\text{орг}}$	—	27,4	—	—	48,5	—	—	52,5	—
$N_{\text{орг}}$	183	0,33	100	217	1,25	100	69	0,68	100
$C_{\text{орг}} : N_{\text{орг}}$	180	13	—	210	24	—	68	24	—
Окисляемость мгО/л : $C_{\text{орг}}$	190	0,5	—	103	0,4	—	69	0,9	—
Летучие органические кислоты	12	6,7	58	155	60	58	30	25,6	70
Органические кислоты	45	6,7	88	127	26	93	41	20,1	100
Высокомолекулярные кислоты	40	0,09	65	35	0,15	71	49	0,12	61
Нафтеновые кислоты (турбидиметрический метод)	180	1,9	34	169	1,3	38	77	2,3	67
Фенолы	18	1,1	50	108	1,2	46	37	0,45	59
Люминесцирующие вещества (% от суммы):									
гумус	273	55	100	281	52	99	124	57	100
кислые смолы	273	19	95	281	19	88	124	19	97
нейтральные смолы	273	17	78	281	16	63	124	14	71
углеводороды	273	4	21	281	4	22	124	9	36

Примечание. Здесь и в других таблицах: 1) *n* — число анализов; \bar{x} — среднее значение; *N* — распространенность; 2) летучие органические кислоты определены методом отгонки с водяным паром; органические кислоты — прямым методом.

как летучие, так и нелетучие растворимые органические кислоты. Нафтеновые кислоты, анализируемые турбидиметрическим методом, предложенным Е. П. Муликовской, представляют собой органические кислоты, извлекаемые из подкисленных вод петролейным эфиром и дающие в кислом водном растворе тонкодисперсные мути (см. с. 123). Летучие фенолы установлены фотометрическим методом (см. с. 153).

Люминесцирующие вещества, определяемые качественным методом капиллярно-люминесцентного анализа, представляют собой органические вещества, последовательно экстрагированные из воды хлороформом и изобутиловым спиртом при различном значении рН, дающие в ультрафиолетовом свете люминесценцию различных цветов. Названия этих веществ являются условными (см. табл. 14). Относительное содержание их выражается в процентах по отношению ко всей люминесцирующей части органического вещества (измеряется ширина зон каждой группы на хроматографической бумаге).

Самостоятельное значение имеют воды нефтегазовых месторождений, поэтому хотя они и входят в группу глубоких артезианских вод, но рассматриваются отдельно (см. главу 2).

По вопросу об изменениях содержания и состава органических веществ подземных вод, распространенных в различных областях их формирования, важные теоретические положения были высказаны В. И. Вернадским [30]. По мере движения вод на глубину состав растворенного в них органического вещества изменяется, и оно концентрируется. Так, в грунтовых водах $\Sigma C_{орг}$ в среднем равна около 30 мг/л, а в межпластовых артезианских водах (вне нефтегазовых залежей) $\Sigma C_{орг}$ увеличивается до 50 мг/л и более. Однако, если те же показатели рассмотреть отдельно для нефтегазоносных и ненефтегазоносных областей, то получим более дифференцированную картину. В ненефтегазоносных районах рост $\Sigma C_{орг}$ в глубоких водах областей транзита и разгрузки идет менее заметно, чем в водах нефтегазоносных районов, где $\Sigma C_{орг}$ в водах областей транзита увеличивается в 2 раза, а в водах областей разгрузки почти в 3 раза по сравнению с водами областей питания.

Соотношение $C_{орг}$ разных групп свидетельствует о том, что основную долю органического вещества (около 70%) подземных вод вне нефтегазовых месторождений составляют летучие нейтральные и основные соединения, к которым относятся летучие эфиры, летучие низкомолекулярные спирты и углеводороды, летучие амины и др. [143]. Остальные 30% примерно поровну распределены между нелетучими соединениями и летучими органическими низкомолекулярными кислотами. Среди нелетучих органических веществ, определенных люминесцентным методом, большим постоянством отличаются гумусовые вещества и смолы, присутствующие, как правило, во всех водах. Особый интерес вызывает распределение в подземных водах органических кислот

[27]. Кислоты широко распространены в подземных водах, причем максимальные количества и высокие содержания характерны для низкомолекулярных жирных кислот. Содержание высокомолекулярных кислот, в том числе и нафтеновых, значительно меньше, особенно в водах вне нефтегазовых месторождений.

Содержание органических низкомолекулярных кислот возрастает в глубоких водах по сравнению с грунтовыми. Так, их среднее количество в грунтовых водах составляет менее 10 мг/л, а в артезианских водах областей транзита и разгрузки увеличивается до 30—60 мг/л (табл. 3). Более низкое содержание кислот в водах областей питания по сравнению с глубокими межпластовыми водами свидетельствует о процессах накопления кислот, происходящих в глубоких водах. Распределение фенолов и высокомолекулярных кислот, в том числе нафтеновых в рассматриваемых трех типах вод несколько иное (см. табл. 3). Существенных отличий в содержании этих кислот и фенолов в грунтовых и артезианских водах областей транзита и разгрузки не наблюдается.

Таблица 3

Содержание органических кислот и фенолов в различных типах подземных вод
мг/л

Соединение	Область питания		Область транзита		Область разгрузки	
	\bar{x}	N, %	\bar{x}	N, %	\bar{x}	N, %
Летучие органические кислоты	6,7	58	60,0	58	25,6	70
Органические кислоты	6,7	88	26,0	93	20,1	100
Нафтеновые кислоты	1,9	34	1,3	38	2,3	67
Высокомолекулярные кислоты	0,09	65	0,15	71	0,12	61
Фенолы	1,1	50	1,2	46	0,5	59

По данным люминесцентного анализа (см. табл. 2) можно видеть сравнительное постоянство состава люминесцирующих органических веществ — среди них преобладают гумусовые вещества (и спиртовые смолы) изобутиловой вытяжки и кислые смолы. Во всех группах вод сохраняется более или менее одинаковое соотношение различных люминесцирующих веществ: гумус 50—57%; кислые смолы 12—22%; нейтральные смолы 13—17%; масла 4—7%; углеводороды 4—9% и кислоты 1—4%. Это постоянство соотношений свидетельствует об устойчивости указанных групп органических веществ в водах различных обстановок.

Сравнительная оценка содержания $N_{\text{орг}}$ в разных водах показывает, что азот накапливается в них по мере их метаморфизации и движения в глубокие части стратисферы: если в грунтовых водах $N_{\text{орг}}$ содержится в количестве 0,1—0,3 мг/л, то в большинстве глубоких вод его содержание увеличивается до 0,6—0,7 мг/л (в данном случае речь идет о грунтовых водах, не загрязненных удобрениями).

Выше указывалось на сравнительно малое изменение процентного содержания нелетучих органических веществ (по сравнению с общей суммой) во всех изученных водах — 7—22%. В эту группу нелетучих веществ входят гумусовые и битумные вещества, высокомолекулярные органические кислоты, фенолы, углеводы, аминокислоты и др. Многие из этих веществ определены в водах количественно. Изменение величин их содержания в разных водах показало, что большинство этих веществ являются довольно устойчивыми в подземных водах и могут быть отнесены к постоянно присутствующей стабильной группе воднорастворенных органических соединений. Менее устойчивы и подвержены существенным изменениям летучие органические соединения, в том числе жирные кислоты, содержание которых изменяется в широких пределах.

Гистограммы распределения органических веществ в подавляющем большинстве случаев дают кривую, которая характеризуется асимптотическим приближением нисходящей и восходящей ветвей к координатным осям. В соответствии с геохимической интерпретацией этой кривой, данной М. Е. Альтовским [5], кривые отвечают областям неустойчивых концентраций первоначального накопления компонентов химического состава подземных вод.

Графическая проверка закона распределения основных показателей содержания органического вещества $\Sigma_{орг}$, $\Sigma_{орг. л}$ и органических кислот показала, что для них характерно логнормальное распределение [143].

Глава 2

ОСОБЕННОСТИ СОДЕРЖАНИЯ И СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Органические вещества в пресных грунтовых и межпластовых водах

Содержание органических веществ в грунтовых водах связано с их зональным распределением. Так, например, для северных и северо-восточных районов территории СССР характерны более высокие содержания органических веществ в водах ($\Sigma_{орг}$ около 35 мг/л) по сравнению с водами южных и юго-западных районов ($\Sigma_{орг}$ около 20—25 мг/л). Это связано с более низкими среднегодовыми температурами, обилием влаги, богатой наземной растительностью, тесной связью поверхностных, в том числе болотных и грунтовых вод. В этих условиях не происходит полного разложения остатков наземной растительности, что и ведет к обогащению грунтовых вод органическим веществом. В арид-

ных условиях, наоборот, климатические условия способствуют более полному разложению растительных и животных остатков и обеднению ими грунтовых вод. В горных районах расчлененный рельеф, активный поверхностный сток и водообмен также не благоприятствуют обогащению грунтовых вод органическим веществом.

Отношение $C_{орг. нел.}$ к $N_{орг}$ в водах и почвах составляет примерно одинаковую величину, колеблющуюся около 10. Это свидетельствует о том, что органическое вещество грунтовых вод имеет сходство с органическими веществами поверхностных вод и гумусовыми веществами почв.

В грунтовых водах распространены гумусовые вещества и смолы, определяемые люминесцентным методом, фенолы, органические кислоты, летучие и нелетучие соединения. Детальная характеристика качественного состава органических веществ грунтовых вод может быть дана на примере пресного родника, приуроченного к песчаникам чокракского горизонта и выходящего в районе Нарат-Тюбинской моноклинали (Северный Дагестан), где из 1000 л воды адсорбцией на угле было накоплено 546 мг органического вещества. В его составе качественными реакциями определены углеводы, пуриновые и пиримидиновые основания, аминокислоты, уроновые кислоты, сахара, фульвокислоты, ароматические вещества, порфирины и др. С помощью спектров поглощения в инфракрасной области установлено присутствие таких функциональных групп, как OH, CO, СОС, СН. Изучение физико-химической природы органического вещества грунтовых вод показало, что оно на 90% находится в истинно-растворенной форме и является низкомолекулярным [22].

Сходные результаты получены при аналогичных исследованиях органического вещества пресных подземных вод каменноугольных отложений Подмосковского артезианского бассейна. В этих водах органического вещества было накоплено значительно меньше, чем в грунтовых водах Дагестана. Судя по его составу, можно заключить, что оно имеет поверхностное растительно-животное происхождение и в существующих гидрогеологических условиях не подвергается существенному изменению.

Органические вещества в минеральных лечебных водах

В настоящее время органические вещества минеральных вод вызывают все больший интерес ученых — геологов, гидрогеологов, геохимиков, биогеохимиков, бальнеологов, курортологов и др. И в этой связи нельзя не вспомнить замечательные слова В. И. Вернадского, сказанные им 40 лет назад: «Еще одно явление едва начинает привлекать внимание — изучение жидких компонентов главным образом, по-видимому,

органических веществ. Органические вещества минеральных вод в буквальном смысле слова *terra incognita*. Несмотря на их малые количества, значение их — бальнеологическое — может быть огромно. Оно должно быть огромно и в геохимическом эффекте» [30, с. 255].

Исследованиями ВСЕГИНГЕО были охвачены многие районы распространения минеральных вод, среди которых следует назвать сероводородные воды курортов Мацесты, Талги, Арчмана, углекислые воды района КМВ, Боржоми, Анкавана, минерализованные воды и рассолы сибирских курортов Усть-Кут, Усолье, термальные воды Камчатки и др. [144].

Результаты этих исследований показывают, что во всех минеральных водах обнаружено то или иное количество органических веществ — от нескольких до 100 мг/л и более. Среднее суммарное содержание $\Sigma C_{\text{орг}}$ составляет около 30 мг/л. Это количество соизмеримо с величиной $\Sigma C_{\text{орг}}$, полученной для грунтовых вод и равной 27 мг/л.

Соотношения различных групп органических веществ в минеральных водах показывают, что основную их долю ($\frac{2}{3}$ в среднем) составляют летучие основные и нейтральные соединения, выражаемые через $C_{\text{орг. л}}$. Особенно много их в водах Трускавецкого месторождения, где $C_{\text{орг. л}}$ в воде источника «Нафтуся» № 1 составляет 116 мг/л. Соотношение $C_{\text{орг}}$ разных групп органических веществ (в %) в минеральных водах ($C_{\text{орг. пел}}$, $C_{\text{орг. л}}$, $C_{\text{орг. к}}$) почти полностью соответствует соотношению тех же групп в водах областей разгрузки водонапорных систем (минеральные воды 17; 67 и 16, воды областей загрузки 16; 69 и 15).

Содержание $C_{\text{орг}}$ разных групп органических веществ и $\Sigma C_{\text{орг}}$ в минеральных водах различных типов (сероводородных, углекислых и т. д.) различно. Наибольшее содержание $\Sigma C_{\text{орг}}$ характерно для вод, лечебное действие которых обусловлено главным образом их высокой минерализацией и характером основного ионного состава (соленые воды и рассолы Ангаро-Ленского бассейна и пресные трускавецкие воды). Среди углекислых вод высоким содержанием $\Sigma C_{\text{орг}}$ выделяются воды Прибайкалья (Аршан), а среди сероводородных — воды Дагестана (Талги). Основную часть всего органического вещества в абсолютном большинстве случаев составляют летучие нейтральные и основные соединения. В. И. Вернадский считал (со ссылкой на Р. Майера), что в них, вероятно, заключается разгадка целебного действия воды минеральных источников.

Качественный состав органических веществ минеральных вод изучен недостаточно, особенно в отношении характеристики индивидуальных органических соединений. Однако сейчас хорошо известно, что компонентами органических веществ являются представители всех химических групп (углеводов, белков, жиров) и классов органических соединений — углеводов, спиртов,

эфиров, карбоновых кислот и др. В последние годы внимание было уделено определению группового состава растворенных органических веществ и в меньшей степени изучению индивидуального и элементарного их состава, что объясняется главным образом трудностями методического характера.

В минеральных водах определены (в мг/л) гуминовые вещества (0,2—284), битумы (0,1—16,9), разнообразные жирные кислоты (0,01—39,6), нафтеновые кислоты (0,1—43), аминокислоты (до 4,5), фенолы (0,01—30), ароматические углеводороды (0,01—5,9), масла (3,4—43), спирторастворимые (0,2—23,5) и эфирорастворимые (1,5—50) вещества, сложные эфиры (1—3 моль/л) и др. Элементарный состав этих веществ изучен очень слабо. Имеются лишь единичные сведения (в %), полученные Г. В. Бунаковой (табл. 4).

Таблица 4

Элементарный состав органических веществ, растворенных в минеральных водах, %

Органические вещества	С	Н	N	О
Креновые кислоты	40	8	8	44
Гиматомелановые кислоты	60	8	2	30
Фульвокислоты	49	7	2	42
Нейтральные битумы	85	11	4	—
Кислые »	79	9	12	—
Нафтеновые кислоты	74	12	14	—

Среди групп и классов органических соединений в количественном отношении большое значение имеют гумусовые и битумные вещества, содержание которых может достигать 100 мг/л и более. Существенное место занимают фенолы, нафтеновые и жирные кислоты (до первых десятков миллиграммов в 1 л). В составе жирных кислот идентифицированы уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная и другие кислоты. Углеводороды, аминокислоты и эфиры содержатся в меньших количествах (до единиц миллиграммов в 1 л).

Анализ накопленного из 1000 л воды органического вещества минеральных вод Дагестана («Махачкала-160» и «Уйташ») показал, что в них содержатся углеводороды, углеводы, аминокислоты, фенолы, пуриновые и пиримидиновые основания, ароматические вещества, уроновые кислоты, смолы, муравьиная и уксусная кислоты и др. [22].

В связи с тем, что каждая минеральная вода обладает индивидуальными бальнеологическими качествами, важное значение имеет выявление характерных особенностей состава растворенных органических веществ каждого типа минеральных вод. Так, исследование с помощью методов инфракрасной спектроскопии (ИКС) хлороформных экстрактов минеральной сероводородной воды курорта «Арчман» (Туркмения) показало, что ее отличич-

тельной особенностью является относительно малое содержание веществ кислого характера и более высокое — щелочного и нейтрального. Спектры кислых и нейтральных экстрактов этой воды мало отличаются от аналогичных спектров других сероводородных источников Западной Туркмении. Однако в спектре щелочной фракции зафиксированы четкие полосы, характеризующие ароматические вещества, обнаружена более усложненная карбонильная полоса и интенсивная полоса, которую можно отнести за счет группы $\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{S}$. В связи с этим можно сделать предположение, что серусодержащие органические соединения вместе с минеральными и газовыми компонентами воды обуславливают целебные свойства данного минерального источника.

Методом ИК-спектроскопии изучались органические вещества миргородской минеральной воды, содержащей 35 мг/л $\text{C}_{\text{орг}}$ [144]. Исследования функционального состава водорастворимых веществ показали, что эти воды содержат некоторое количество соединений с амидной группировкой ($\text{O}=\overset{|}{\text{C}}-\text{N}<$). Карбонильные группы ($>\text{C}=\text{O}$) в данной пробе представлены в основном сложными эфирами и алифатическими кислотами. Кроме того, на спектрах заметно усиление полос, связанных с валентными колебаниями в CH_3 -группе, что косвенно свидетельствует о наличии в водах нефтяных углеводородов. Сравнение результатов исследования миргородской воды с водами близ расположенного Гоголевского нефтяного месторождения и нефтяными водами других месторождений позволяет отнести эту воду к минеральным водам нефтяного типа и ее лечебные свойства, возможно, определяются в первую очередь наличием летучих органических веществ и веществ, содержащих амидные и карбоксильные группы и имеющих в своей основе ароматические структуры.

Органические вещества в термальных водах

Нет оснований выделять глубокие воды и гидротермы районов современного вулканизма, как специфические в отношении содержащегося в них органического вещества. Сравнение полученного нами фактического материала по различным типам термальных вод показывает отсутствие существенных различий в содержании и составе растворенного в них органического вещества (табл. 5).

Горячие воды термальных источников и скважин (вне влияния вулканов), имеющие температуру более 40°C , по общему содержанию органических веществ практически не отличаются от других вод артезианских бассейнов. Не наблюдается различий и в качественном составе органического вещества этих вод,

о чем свидетельствуют примерно одинаковые соотношения разных групп органических веществ, выраженных через $C_{орг}$. Так, нелетучие соединения составляют в общей сумме органического вещества горячих вод около 10% (в других водах 10—20%), летучие нейтральные и основные соединения — около 55% (в других водах 60—70%) и летучие органические кислоты — 35% (в других водах 10—20%).

Таблица 5
Содержание $C_{орг}$ в термальных водах, мг/л

Место отбора проб	$C_{орг. вел}$		$C_{орг. л}$		$C_{орг. к}$		$\Sigma C_{орг}$
	n	\bar{x}	n	\bar{x}	n	\bar{x}	
Артезианские бассейны							
Области напора	319	4,1	29	34,0	127	10,4	48,5
Области разгрузки	215	8,5	45	35,9	41	8,0	52,5
Непродуктивные горизонты нефтяных месторождений	68	13,0	14	12,0	22	35,0	60,0
Источники и скважины (T воды $> 40^{\circ}C$)	81	4,3	8	25,2	53	16,7	46,2
Гидротермы Камчатки							
Источники	15	2,7	2	8,4	15	9,1	20,2
Скважины	4	1,9	2	42,2	4	14,3	58,4

Проведенные Е. Л. Быковой [22] исследования состава органического вещества термальной минеральной воды ($T > 60^{\circ}C$), известной под названием «Махачкала-160», показали, что в ней содержатся практически те же органические соединения, которые были обнаружены и в грунтовых водах третичных предгорий Дагестана. И в тех, и в других определены углеводы, аминокислоты, разнообразные жирные кислоты, уроновые кислоты, терпены, порфирины, пуриновые и пиримидиновые основания и др.

Сравнительная оценка органических веществ гидротерм районов современного вулканизма показала, что наиболее обогащены нелетучими органическими веществами fumaroles вулканов [26, 145]. В то же время они содержат минимальное количество летучих жирных кислот (1—2 мг/л), что легко объясняется низким рН воды, при котором эти кислоты улетучиваются. Примерно в равной степени ($\Sigma C_{орг}$ 35—40 мг/л) обогащены органическим веществом азотно-углекислые и азотные термы. Не замечено разницы содержаний $C_{орг}$ в водах термальных и холодных источников Камчатки (17—18 мг/л), но в первых преобладают нелетучие, а во вторых летучие органические соединения.

Люминесцирующие органические вещества во всех типах термальных вод представлены гумусом, нейтральными и кислыми смолами. В fumaroles вулканов, например, гумус составляет до 80% от суммы люминесцирующих веществ. Существенных,

принципиальных отличий между термальными водами Камчатки и других районов в отношении растворенных в них органических веществ не отмечается. Это дает основание полагать, что на формирование органической составляющей гидротерм современного вулканизма влияют не глубинные, а экзогенные факторы, что подтверждает взгляды об инфильтрационном и седиментационно-инфильтрационном происхождении этих вод.

Таким образом, применение знаний о водорастворенных органических веществах термальных вод в комплексе с другими геолого-гидрогеологическими и геохимическими данными может быть использовано для решения ряда генетических вопросов геологии и гидрогеологии. В частности, имеющиеся материалы [26] не подтверждают взгляды некоторых исследователей о поступлении термальных вод и углеводородов с больших глубин по тектоническим нарушениям.

В одной из последних работ [80] на примере термальных сульфидных вод Ферганы показано, что использование сведений о содержании и составе органического вещества в подземных водах позволяет получить дополнительную информацию при изучении условий их формирования.

Органические вещества в подземных водах нефтегазовых месторождений

По результатам многолетних исследований ВСЕГИНГЕО в 15 различных нефтегазоносных и ненефтегазоносных районах территории СССР, в процессе которых изучено около 1500 проб воды, получены следующие средние данные об общем содержании органических веществ в подземных водах (табл. 6).

Таблица 6

Соотношение разных групп органических веществ в подземных водах, %

Типы подземных вод	$\Sigma C_{\text{орг}} \times$ $\times 2, \text{ мг/л}$	$C_{\text{орг. нел}}$	$C_{\text{орг. л}}$	$C_{\text{орг. к}}$
Воды вне нефтегазовых месторождений:				
грунтовые	55 (381)*	13	77	10
области транзита	97 (475)	8	71	21
области разгрузки	105 (301)	16	69	15
Воды нефтегазовых месторождений:				
газоконденсатных	1650 (20)	7	32	61
газовых	70 (60)	22	15	63
нефтяных:				
приконтурные	740 (391)	7	30	67
законтурные	220 (114)	14	22	64
непродуктивных горизонтов	120 (108)	20	20	60

* В скобках дано число анализов.

Воды нефтегазовых месторождений характеризуются повышенным содержанием органических веществ (за исключением вод газовых залежей) по сравнению с водами, не связанными с нефтегазовыми месторождениями. Кроме того, важнейшей особенностью этих вод, независимо от различий в количественном содержании органических веществ является преобладание в их составе летучих органических кислот. В водах вне нефтегазовых месторождений эти кислоты занимают подчиненное положение.

Таким образом, воды нефтегазовых месторождений отличаются от всех других вод повышенным содержанием органических веществ, среди которых значительно преобладают летучие органические кислоты (табл. 7).

Учитывая важное значение органических кислот в водах нефтегазовых месторождений, остановимся на них подробнее. Впервые присутствие солей жирных кислот в подземных водах нефтяных месторождений обнаружил А. Л. Потылицын [98]. Однако лишь в 1950—1960 гг. их изучение привлекло внимание ученых [50; 114; 139].

Во ВСЕГИНГЕО для определения органических кислот вначале было применено два метода [23; 165]. Сопоставление данных, полученных этими методами, позволяет судить о характере органических кислот [26]. Проверка количественного содержания и идентификация летучих жирных кислот осуществлялась методом газовой хроматографии [78]. Полученные результаты подтвердили наличие высоких содержаний летучих жирных кислот в некоторых водах нефтегазовых, особенно газоконденсатных месторождений [27; 85; 146]. Поэтому нельзя согласиться с некоторыми сомнениями, высказанными по этому поводу в литературе [8; 62].

Следующей важнейшей специфической группой органических веществ подземных вод нефтегазовых месторождений являются ароматические углеводороды ($C_6—C_8$). Установлено, что бензол, как правило, содержится в приконтурных водах и не обнаруживается в водах «пустых» структур и непродуктивных горизонтов нефтегазоносных площадей [9; 10; 50; 67]. В последнее время кроме бензола в водах стали определять и его гомологи. Впервые данные об обнаружении толуола в подземных водах, контактирующих с нефтяными и газоконденсатными залежами, были получены А. А. Карцевым и др. [61]. Во ВСЕГИНГЕО С. Г. Мелькановицкая [79] разработала газохроматографический метод анализа в водах бензола, толуола, этилбензола и ксилолов с чувствительностью до тысячных долей миллиграмма в 1 л. Применение этой методики для подземных вод Западной Туркмении, Северного Кавказа, Мангышлака, Западной Сибири показало, что максимальные содержания суммы ароматических углеводородов ($\Sigma C_6—C_8$) характерны именно для зоны водо-

Содержание органических веществ подземных вод нефтяных,

Органическое вещество	Нефтяные мес					
	Приконтурные			Законтурные		
	n	Содержание*	N, %	n	Содержание	N, %
C _{орг. нел}	343	$\frac{1,3-212}{26}$	100	86	$\frac{0,6-127}{15}$	100
C _{орг. л}	28	$\frac{5,5-308}{95}$	100	15	$\frac{4,5-62}{25}$	100
N _{орг}	157	$\frac{0,03-8,8}{1,2}$	100	36	$\frac{0,07-4,37}{0,6}$	100
C _{орг} : N _{орг}	149	$\frac{2-319}{40}$	—	36	$\frac{0,5-145}{23}$	—
Окисляемость мгО/л : C _{орг} .	150	$\frac{0,02-3,1}{0,7}$	—	48	$\frac{0,16-2,4}{0,7}$	—
Летучие органические кислоты	35	$\frac{6-3500}{510}$	82	16	$\frac{6-909}{196}$	69
Органические кислоты	20	$\frac{10-3300}{487}$	100	13	$\frac{9-786}{152}$	100
Высокомолекулярные кислоты	44	$\frac{0,05-0,72}{0,2}$	36	17	$\frac{0,05-2,1}{0,5}$	58
Нафтеновые кислоты (турбидиметрический метод)	91	$\frac{0,1-35}{4}$	66	38	$\frac{0,1-40}{6,6}$	58
Фенолы	13	$\frac{0,5-8,6}{3}$	25	8	$\frac{0,1-1,0}{0,6}$	62
Люминесцирующие вещества (в % от суммы):						
гумус	273	$\frac{2-94}{37}$	97	56	$\frac{8-76}{50}$	100
кислые смолы	273	$\frac{2-77}{24}$	81	56	$\frac{6-76}{22}$	87
нейтральные смолы	273	$\frac{4-50}{13}$	53	56	$\frac{2-57}{13}$	57
нефтяные углеводороды (битум)	273	$\frac{7-60}{15}$	53	56	$\frac{3-48}{8}$	37

* В числителе показаны проценты содержаний, а в знаменателе — средние данные.

Таблица 7

газовых и газоконденсатных месторождений, мг/л

Непродуктивные горизонты			Газовые месторождения			Газоконденсатные месторождения		
n	Содержание	N, %	n	Содержание	N, %	n	Содержание	N, %
68	$\frac{0,8-59}{13}$	100	57	$\frac{1,2-30,3}{7,6}$	100	10	$\frac{13,1->100}{59}$	100
14	$\frac{0,3-42}{12}$	100	1	5,5	—	5	$\frac{50->800}{267}$	100
29	$\frac{0,03-2}{0,6}$	100	37	$\frac{0,07-2,6}{0,7}$	100	—	—	—
29	$\frac{1,9-76,3}{18}$	—	36	$\frac{2-114}{18}$	—	—	—	—
1	0,5	—	34	$\frac{0,1-2,8}{1}$	—	—	—	—
22	$\frac{0,6-220}{93}$	63	8	$\frac{20-114}{44}$	75	5	$\frac{93-2175}{959}$	100
26	$\frac{4,5-498}{67}$	100	2	$\frac{34,8-54,6}{44,7}$	100	5	$\frac{128,4-2500}{1096}$	100
22	$\frac{0,03-0,08}{0,04}$	41	2	0,05	100	13	$\frac{0,05-0,21}{0,1}$	31
30	$\frac{0,1-5}{1,4}$	66	30	$\frac{0,1-2,5}{0,5}$	66	—	—	—
20	$\frac{0,1-4}{1}$	95	6	$\frac{1,25-3,3}{2,4}$	100	—	—	—
69	$\frac{27-76}{52}$	100	35	$\frac{21-69}{40}$	89	13	$\frac{26-97}{57}$	100
69	$\frac{5-62}{19}$	81	35	$\frac{10-41}{19}$	77	13	$\frac{3-57}{26}$	100
69	$\frac{1-41}{13}$	64	35	$\frac{4-100}{16}$	43	13	$\frac{1-32}{16}$	100
69	$\frac{12-57}{5}$	21	35	$\frac{11-100}{19}$	77	13	$\frac{15}{1}$	13

нефтяного контакта и достигают 14 мг/л [54; 82]. Содержание бензола и его гомологов в изученных водах следующее:

Подземные воды	<i>n</i>	<i>N</i> , %	ΣC_6-C_8 , мг/л
Воды нефтегазовых месторождений:			
приконтурные	21	95	0,84—13,5
законтурные	14	93	0,01—0,49
Воды нефтеносных площадей	11	18	0,02—0,10

С. Г. Мелькановицкой и др. было проведено сравнение фактического содержания углеводородов в воде и их растворимостью [82]. Выявлено соотношение между средним относительным распределением ароматических углеводородов $C_6 - C_8$ (по данным для разных бассейнов) и их относительной растворимостью в воде. Такое сравнение позволило сделать вывод о том, что основными факторами, определяющими переход углеводородов в водный раствор, являются температура и минерализация воды. О влиянии состава углеводородных залежей говорят вариации в соотношениях ароматических углеводородов в водах отдельных месторождений.

Е. Г. Бейкером [11] выдвинуто предположение о миграции углеводородов в виде коллоидных растворов. Однако выявленная С. Г. Мелькановицкой зависимость свидетельствует о несущественной роли мицеллярной растворимости в процессах миграции углеводородов в исследованных подземных водах.

Помимо ароматических углеводородов, в подземных водах нефтегазовых месторождений присутствуют и другие углеводороды, входящие в группу битумов (хлороформный экстракт при $pH \leq 7$). Исследования показали, что эти углеводороды (так называемые нефтяные), определяемые методом капиллярно-люминесцентного анализа, широко распространены в подземных водах, однако максимальное их количество и встречаемость обнаружены именно в водах нефтяных и газовых месторождений, особенно в зоне водо-нефтяного контакта (табл. 8).

Нафтеновые кислоты и фенолы вод нефтегазовых месторождений имеют меньшее значение в нефтяных водах по сравнению с углеводородами и жирными кислотами [142; 143].

В настоящее время значительная часть ассигнований, отпускаемых на разведку всех полезных ископаемых в нашей стране, приходится на поиски и разведку нефтяных и газовых месторождений. Поэтому вопросы совершенствования методики этих месторождений становятся особо актуальными. Известно, что ловушки относительно простого строения во многих старых районах практически разведаны и выявляется необходимость во все возрастающем объеме вести работы в нижних структурных этажах на больших глубинах или на залежи, не коррели-

руемые антиклинальным строением ловушек. В связи с этим гидрогеологические исследования, в частности определения в подземных водах ароматических углеводородов, органических кислот, битумных веществ, органического углерода и других органических веществ, при поисково-разведочных работах на нефть и газ дают весьма важную информацию, направленную на повышение эффективности этих работ. Решениями ряда научных совещаний принято привлекать данные органической гидрогеохимии и нефтепоисковую практику.

Таблица 8

Относительное содержание* и распространенность битумов в подземных водах

Тип подземных вод	n	\bar{x} , %	N, %
Грунтовые	273	4	21
Межпластовые артезианские вне нефтегазовых месторождений	281	4	22
Воды нефтяных месторождений:			
законтурные	56	8	36
непродуктивных горизонтов	69	5	21
приконтурные	273	15	53
Воды газовых месторождений	35	19	77
Воды газоконденсатных месторождений	13	1	13
Воды области разгрузки	143	9	36

* % от суммы люминесцирующих веществ.

Глава 3

УЧАСТИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД В ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Роль органических веществ подземных вод в нефтегазообразовании

В настоящее время можно говорить о полном признании преобладающим числом ученых-геологов органической теории происхождения нефти. Определенную роль в этом сыграли результаты исследований водорастворенного органического вещества, ибо перенос и аккумуляция углеводородов происходят в водной среде.

Наиболее важными и дискуссионными в проблеме генезиса нефти являются вопросы миграции углеводородов («микронепфти»). Многие геологи-нефтяники считают, что миграция углеводородов происходит в водорастворенном состоянии [58; 97; 135].

При этом предполагается, что углеводороды нефти в водорастворенном состоянии переходят из материнских пород в коллекторы, а затем выделяются из воды при снижении температуры и давления, изменении концентрации в воде солей и т. п.

Других взглядов на роль подземных вод и растворенных в них органических веществ в образовании нефти придерживался М. Е. Альтовский [6; 92], выдвинувший в 1953 г. так называемую гидрогеологическую гипотезу нефтеобразования. Основные положения этой гипотезы сводятся к следующему.

1. Нефть и природные газы образуются в подземных водах, так как именно вода представляет собой наиболее благоприятную среду для протекания необходимых для нефте- и газообразования биохимических, химических и физико-химических процессов.

2. Исходным материалом для образования нефти и газа в основном являются остатки преимущественно наземной растительности.

3. Из самых различных органических соединений, имеющих в подземных водах, путем их преобразования в восстановительной обстановке при очень активном содействии микрофлоры образуются рассеянные компоненты нефти и газа биохимического происхождения.

4. Образование компонентов природной нефти происходит непрерывно за счет постоянного привноса дополнительных количеств органических веществ движущимися подземными водами. Накопление промышленных концентраций нефти происходит в течение значительных геологических промежутков времени.

5. Разные компоненты нефти имеют и разные исходные вещества; механизмы превращения исходных веществ в нефтяные компоненты также различны. Главными процессами превращений органических веществ являются биохимическое разложение остатков наземной растительности; гидролиз клетчатки, гумуса и других исходных и промежуточных продуктов; поликонденсация гуминовых и других органических кислот; каталитическая гидрогенизация различных органических соединений; декарбоксилирование карбоновых кислот; гидрогенизация аминокислот; низкотемпературные каталитические реакции с участием органических кислот (табл. 9).

М. Е. Альтовский считал, что помимо наземной растительности источником пополнения подземных вод органическим веществом являются горные породы, хотя их вклад весьма мал. Больше внимание он уделял готовым углеводородам, образующимся в морской и наземной растительности.

Новые данные [143] во многом подтверждают взгляды М. Е. Альтовского о большом количестве, разнообразии и постоянно идущих различных процессах превращений органических веществ подземных вод. Так, «статические запасы» органического вещества в подземных водах пятикилометровой зоны стратисферы

Изменение состава органических веществ в процессе движения подземных вод от областей питания в глубокие водоносные горизонты (по М. Е. Альтовскому)

Исходные органические вещества	Процессы преобразования органических веществ	Продукты преобразования органических веществ	Тип образующихся углеводов
Целлюлоза Жирные кислоты	Биохимическое разложение » »	CO ₂ , CH ₄ C ₃ H ₈ ; C ₄ H ₁₀	Углеводородные газы
Гумусовые кислоты Жирные кислоты	Распад молекул, поликонденсация Низкотемпературный катализ	Ароматические углеводороды, смолы Ароматические и нафтеново-ароматические углеводороды	Тяжелые и ароматические нефти
Целлюлоза Органические кислоты Жирные кислоты	Гидролиз Альдольное уплотнение Декарбокислирование	Полисахариды, органические кислоты Парафиновые углеводороды, альгариты Парафиновые углеводороды	Легкие парафинистые нефти
Разнообразные органические вещества То же Аминокислоты с атомом S	Каталитическая гидрогенизация Биохимическое разложение в присутствии SO ₄ Восстановление	Разнообразные углеводороды H ₂ S; S Метилмеркаптаны, меркаптаны	Сернистые нефти

являются соизмеримыми с количеством $C_{орг}$ многих природных объектов и уступают содержанию $C_{орг}$ в осадочных породах [143].

	$C_{орг}, 10^{12} \text{ т}$
Осадочные породы	3500
Каменный уголь	5,0
Подземные воды	2,5
Мировой океан	2,0
Торф	1,0
Почвы	0,7
Нефть	0,2

Если учесть возобновляемость запасов подземных вод и содержащихся в них органических веществ, то количество последних, участвующих в разнообразных геохимических процессах, в том числе в нефтегазообразовании должно быть значительно увеличено.

Большой интерес в последние годы вызывает указанная М. Е. Альтовским возможность образования углеводородов при декарбонизации органических, в том числе жирных, кислот [58]. Проведенные эксперименты по гидрированию органических кислот (гуминовых, жирных, нафтеновых) в течение 7 дней при температуре 75°C и давлении 400—600 кПа, привели к образованию метановых и нафтеновых углеводородов и соединений с метиленовыми и карбоксильными группами [85]. Специальными исследованиями установлено, что при смешении водонефтяных растворов (0,09—0,2% растворенной нефти) с различными солями нефть выделяется в свободную фазу [97]. Новые данные по растворимости различных углеводородов в воде [73] показали, что при увеличении температуры их растворимость резко увеличивается. Это свидетельствует о возможности выделения углеводородов из воды в свободную фазу при изменении температурных условий. Тому же процессу способствуют и насыщающие воду газы [135].

Таким образом, современные знания в области геологии нефти подтверждают перспективность идеи о большой роли растворенного органического вещества в нефтеобразовании. Дальнейшие исследования в этом направлении откроют новые пути для окончательного решения этой интереснейшей проблемы современного естествознания.

Значение водорастворенных органических веществ в миграции и концентрации химических элементов в подземных водах

Формирование органической составляющей подземных вод тесно связано с геохимической историей многих химических элементов. За последние 10 лет вопросы эти в той или иной степени рассмотрены в ряде работ [19; 25; 28; 32; 36; 75; 102;

123; 128]. Отмечена важная роль растворенных органических веществ в миграции таких элементов, как железо, алюминий, кремний, медь, цинк, свинец, никель, кобальт, марганец, ртуть, уран, титан, ниобий, иод, бром, бор и др. Большинство исследователей считают возможным образование комплексных соединений элементов с органическими веществами, в частности с органическими кислотами. Экспериментально установлено, что растворенное органическое вещество активизирует перевод элементов из породы в воду. Например, В. М. Пантелеевым и другими исследователями [95] установлено, что вынос меди, цинка и свинца из твердой фазы в жидкую с помощью растворов органических кислот (лимонной, уксусной, муравьиной и др.), по сравнению с дистиллированной водой, ускорился максимально в 25 раз для цинка и в 45 раз для меди и свинца. Роль гуминовых и фульвокислот в геохимии тяжелых металлов экспериментально изучена Г. П. Бондаренко [14], показавшим большую устойчивость комплексов меди, цинка и свинца с этими кислотами в диапазонах рН от 6,5 до 10. Опыт В. Д. Келлера и В. Х. Хуанга [64] по растворению минералов, пород и лунных образцов (доставленных «Аполлоном») в растворах органических кислот (лимонной, салициловой, винной и др.) показал, что по сравнению с водой растворимость пород и минералов увеличивается в 2—500 раз (для разных элементов), а лунной пыли — в 15—1000 раз. При этом предполагается образование хелатов алюминия и железа. В ряде работ отмечается существенная роль органических кислот в механизмах генезиса бокситов, латеритов, подзолов и др.

Таким образом, учет влияния органических форм миграции химических элементов имеет большое практическое значение при применении гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений, а также при разработке теоретических вопросов рудообразования*. Природа связи между элементами и органическими веществами подземных вод изучена чрезвычайно слабо. Однако привлечение знаний из области биохимии, органической химии и геохимии может существенно помочь разобраться в этом вопросе.

Идентифицированные или предполагаемые до последнего времени органические формы металлов относятся главным образом к комплексным соединениям. Участие различных органических соединений и элементов природного раствора в комплексообразовании определяется их свойствами. Металлы-комплексобразователи, склонные к образованию ковалентных связей, дают более устойчивые в растворе комплексные соединения. В группе ионов с электронной оболочкой типа инертных газов (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}) склонность к комплексообразованию возрастает от ионов

* Германов А. И., Пантелеев В. М., Швец В. М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М., «Недра», 1975.

щелочных металлов к ионам металлов третьей группы (алюминий, скандий, лантаниды), вероятно, за счет увеличения роли ковалентной связи. Заметно повышена комплексообразующая способность катионов с заполненными *d*-оболочками (Ag^+ , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Sn^{4+}), а также особенно катионов переходных металлов с недостроенными *d*-оболочками (Mn , Fe , Co , Ni) за счет существенной роли неэлектростатических факторов (ковалентность, π -связи).

Органическими лигандами в природных растворах являются различные продукты метаболизма и распада основных структурных блоков живой органической материи: аминокислоты, белки, углеводы, сахара, разнообразные органические кислоты, фенольные производные, амины и т. д., наряду с продуктами дальнейшей трансформации органического вещества — гуминовыми кислотами, фульвокислотами, углеводородами и др. Особое внимание привлекают различные кислоты, в частности фульвокислоты и гуминовые, являющиеся сильными комплексообразователями; причем для гуминовых кислот, существующих в форме коллоидов, не исключается и роль адсорбционной связи с элементами.

В настоящее время сведения об органических формах элементов в природных растворах весьма ограничены. В поверхностных водах известны комплексы различных металлов с фульво- и гуминовыми кислотами, порфириновые комплексы — хлорофилл и витамин B_{12} . На основании данных о различных кислотах [186] и расчета [91; 175] можно предполагать существенную роль, особенно для тяжелых металлов комплексов с различными аминокислотами, дикарбоновыми и оксикарбоновыми кислотами.

В подземных водах установлен широкий круг органических соединений — потенциальных комплексообразователей. Так, идентифицированы различные органические кислоты, в том числе аминокислоты, фенольные соединения, гумусовые вещества, углеводороды и др. [141]. Органические вещества в подземных водах исследованы в меньшей степени, чем в поверхностных, но благодаря интенсивному развитию аналитической химии, можно предсказать, что многие органические вещества будут в скором времени открыты и в подземных растворах. Поэтому вполне вероятно предположение о наличии в подземных водах тех комплексов с элементами, которые обнаружены или предполагаются в поверхностных водах и почвенных растворах [3; 91; 123; 175].

Практически нет данных о наличии в природных растворах металлоорганических соединений (связь $\text{C} - \text{Me}$). Большинство их весьма нестойки, разлагаются в присутствии кислорода или влаги. Тем не менее есть структуры, существование которых реально в геологических условиях. Это могут быть ковалентные полностью алкилированные соединения Hg , Pb , Sn , а также

соединения типа ферроцена или дибензолхрома (π -комплексы углеводов), образование которых можно представить в глубоких подземных водах. Преобладающим типом являются внутрикомплексные соединения как для низкомолекулярных лигандов различных амино-, окси-, поликарбонатовых кислот, так и для макромолекул — гуминовых и фульвокислот. Хелатами являются комплексы с порфириновой структурой. Возможны нейтральные хелаты, растворимые в органических растворителях лучше, чем в воде. Они также могут быть представлены ионогенными формами, содержащими наряду с комплексно связанным элементом свободную кислотную или основную группу. Так, анионные хелаты часто возникают, если лигандами являются многоосновные кислоты (лимонная, винная и др.). К типу многоосновных кислот принадлежат высокомолекулярные фульво- и гуминовые кислоты. Такие формы часто весьма хорошо растворимы в воде и хуже в органических растворителях.

Сложность состава природных растворов создает большие трудности на пути изучения миграционных форм элементов. Тем не менее возможны различные решения путем расчета и экспериментального исследования. Так, работы ВСЕГИНГЕО по гидрогеохимии иода и брома позволили получить новые интересные данные о влиянии растворенного органического вещества на формирование промысленных иодо-бромных вод [53; 102].

Детальное изучение и сопоставление органических веществ, иода и брома в подземных водах Азово-Кубанского артезианского бассейна, проведение экспериментальных исследований с применением экстракции, тонкослойной хроматографии, диализа и других методов, а также анализ геолого-гидрогеологических условий этого района позволили прийти к выводу о том, что концентрирование иода и брома в подземных водах этого района тесно связано с формированием их органической составляющей. Это подтверждается тем, что иод извлекается органическими растворителями из подземных вод совместно с органическими веществами (экстракция иода равна 32% по сравнению с 14%, характерными для экстракции минеральных форм иода). В водах установлено наличие летучего иода в форме иодоорганических соединений (возможно, в виде иодистого метила, иодистого этила и др.), что подтверждено 1) несопоставимостью результатов определений иода гипохлоритным методом и нитритным методом; 2) полным совпадением данных, полученных этими двумя методами, а также параллельных данных у каждого из них при отработке методик на минеральных формах иода; 3) моделированием с иодистым метилом, иодоформом и др.; 4) отрицательной корреляционной связью между $C_{орг. л}$ и иодом, определенным нитритным ($r = -1$) и гипохлоритным ($r = -0,68$) методами; 5) обнаружением летучих и нелетучих органических веществ, имеющих устойчивые и неустойчивые формы связи с иодом, методом тонкослойной хроматографии.

Аналогичные исследования, проведенные в Западной Туркмении, показали, что здесь условия для миграции и концентрации иода и брома были совершенно иными. К ним следует отнести высокую минерализацию (до 300 г/л) и преимущественно хлор-натриевый и хлор-натриево-кальциевый состав вод красноцветной толщи, низкое содержание в них $C_{орг. л.}$ (в среднем 12 мг/л по сравнению с 100 мг/л и более в Азово-Кубанском бассейне) и органических кислот (в среднем около 50 мг/л по сравнению с 400 мг/л), бедность пород рассеянным органическим веществом (0,03—0,5% $C_{орг}$ по сравнению с 1,5—2,0%) и др.

Результаты экспериментальных исследований по изучению связи иода и брома с органическим веществом выявили другую картину: меньший процент экстракции иода, отсутствие иода в капиллярных вытяжках из хлороформенных и спиртовых экстрактов и др. Это позволяет полагать, что влияние растворенного органического вещества на формирование иодо-бромных вод красноцветной толщи Западно-Туркменского бассейна было значительно слабее, чем в Азово-Кубанском бассейне.

На основании выполненных исследований можно сделать вывод о том, что формирование иодных вод связано главным образом с поступлением иода из горных пород в воду при участии водорастворенных органических веществ. Предполагаются следующие процессы перехода иода из пород в подземные воды:

1) переход иода, адсорбированного рассеянным органическим веществом, путем образования комплексов донорно-акцепторного типа, при котором донорами электронов могут быть растворенные органические вещества, например: амины, пиридин, ароматические углеводороды, эфиры, спирты и др.;

2) переход иода, адсорбированного органическим веществом, путем десорбции в условиях восстановительной щелочной среды с переводом молекулярного иода в ионный;

3) переход иодоорганических и комплексных соединений путем их растворения, которое активизируется при повышении температуры и обогащении вод органическим веществом, увеличивающим растворимость иодоорганических соединений;

4) отжатие иода вместе с поровыми растворами (преимущественно в ионной форме);

5) выщелачивание минерального иода в ионной форме; при наличии градиента концентрации переход иода в воду происходит путем диффузионных процессов.

Дополнительное поступление иода в воду может происходить и из почв, содержащих в среднем $5 \cdot 10^{-4}\%$ иода. Следовательно, можно назвать три пути миграции иода в подземную воду: переход из горных пород, вынос из почв инфильтрационными водами и отжатие с поровыми растворами (табл. 10). При переходе иода из пород в подземные воды большое активизирующее значение имеют растворенные органические вещества, что необ-

ходимо учитывать при разработке вопросов формирования промышленных вод.

Т а б л и ц а 10

Формы перехода иода в подземную воду

Природные объекты	Формы накопления	Условия перехода
Породы	Иодоорганические соединения	Растворение при высокой температуре в присутствии органических веществ (углеводороды, спирты, эфиры)
	Комплексные соединения	Растворение при высокой температуре
Почвы	Иод, сорбированный на органическом веществе	Комплексообразование, восстановительная, щелочная среда
	Минеральный иод	Растворение при высокой температуре, диффузия
	Иод, адсорбированный на органическом веществе	Растворение почвенными растворами и грунтовыми водами при инфильтрации
	Комплексные соединения	
Поровые раст- воры	Иодоорганические соединения	Выжимание поровых растворов из горных пород под влиянием геостатического давления
	Минеральный иод	
	Ионный иод	
	Комплексные соединения	
	Иодоорганические соединения	

Влияние органических веществ на изменение молекулярно-кинетических свойств воды

Важной особенностью природной системы «твердое вещество (минеральное и органическое) — водный раствор минеральных и органических компонентов, газов и микроорганизмов» является глубокая взаимосвязь всех составляющих ее химических элементов. Изменение термодинамических характеристик любого компонента системы (как образующего сложный агрегат водного раствора, так и входящего в твердую и газовую фазы) обязательно ведет к изменению термодинамических характеристик других компонентов. Это открывает перед исследователями огромные возможности для познания следов геологической истории природных образований, минеральных и органических, твердых, жидких и газообразных, биогенных и абиогенных.

Формирование химического состава подземных вод — это совокупность многих сложных процессов. Однако в любом процессе, в котором участвует вода, большое значение имеют ее

физические и физико-химические свойства, изменяющиеся под влиянием многих факторов, а именно: температуры, давления, растворенных веществ. Эти свойства, их изменения определяются строением воды и водных растворов, расположением молекул, ионов относительно друг друга. Поэтому имеется большая возможность решения ряда задач гидрогеологии, геохимии и геологии путем глубокого изучения структуры воды и водных растворов.

Структурные особенности водных растворов при рассмотрении вопросов формирования химического состава подземных вод впервые были применены Д. С. Соколовым и О. Я. Самойловым при разработке широко известной в гидрогеологии так называемой трансляционной гипотезы объяснения гидрохимической зональности артезианских вод [105].

Существует целый ряд представлений о строении воды и водных растворов, среди которых наиболее обоснованной является теория О. Я. Самойлова [103]. Согласно этой теории взаимное расположение молекул воды в непосредственной близости друг к другу, или ближняя упорядоченность, соответствует слегка нарушенному тепловым движением льдоподобному тетраэдрическому каркасу, пустоты которого частично заполнены молекулами воды. Тепловое движение этих молекул рассматривается как активированные скачки из одного положения равновесия в другое (трансляционное движение). Для того чтобы молекула могла совершить скачок, она должна преодолеть потенциальный барьер (E), являющийся энергией активации трансляционного движения или самодиффузии молекул воды.

Ионы в растворах взаимодействуют с молекулами воды, гидратируются. В результате энергия активации трансляционного движения молекул воды изменяется на величину ΔE , называемую энергией ближней гидратации. Энергия гидратации может быть положительной и отрицательной. В случае, если ионы эффективно связывают ближайшие к ним молекулы воды, которые становятся вследствие этого менее подвижны, чем в чистой воде, величина гидратации положительная. Величина гидратации отрицательная, если вокруг растворенных частиц обмен молекул воды происходит чаще, чем в чистой воде.

Величина энергии гидратации может изменяться под влиянием целого ряда факторов, таких, как температура, давление, присутствие в растворе других ионов и т. д. В том случае, если изменения физико-химических условий приводят к уменьшению энергии гидратации данного иона, это значит что молекулы воды, входящие в ближайшее окружение иона, становятся более подвижными, уменьшается гидратная оболочка иона, т. е. происходит обезвоживание — высаливание иона. В случае увеличения энергии гидратации происходит обратный процесс всаливания — оводнения иона. Соответственно в первом случае подвижность иона увеличивается, а во втором — уменьшается.

Процессы всаливания — высаливания для природных растворов имеют особое значение. Основываясь на теории высаливания, Д. С. Соколов и О. Я. Самойлов разработали общий методологический подход к рассмотрению вопросов взаимного влияния ионов на миграцию их в природных растворах [105]. Они показали, что если на каком-либо участке под влиянием природных факторов (давление, температура, величина минерализации и др.) увеличится энергия гидратации ΔE рассматриваемого иона, т. е. уменьшится его подвижность, то концентрации ионов данного элемента в растворе тоже увеличатся. И наоборот, уменьшение энергии гидратации будет способствовать рассеиванию элемента. Д. С. Соколов и О. Я. Самойлов пришли к выводу, что миграционный поток ионов в растворе направлен в область, где среднее число активированных скачков данного иона (или его подвижность) наименьшие. Это выражается следующим соотношением:

$$n_{i_1} \cdot j_{i_1} \approx n_{i_2} \cdot j_{i_2},$$

где n_{i_1} и n_{i_2} — концентрации i иона соответственно в области 1 и 2, а j_{i_1} и j_{i_2} — средние в единицу времени количества активированных скачков, совершаемых i ионами.

Рассматривая количество и состав растворенных органических веществ в качестве параметра, влияющего на трансляционное движение ионов, можно решать некоторые вопросы мобилизации их из пород, миграции и концентрации химических элементов в подземных водах. Например, известно, что повышенные концентрации иода и брома наблюдаются в водах нефтегазоносных районов, обогащенных органическим веществом. Принятые в настоящее время объяснения повышенных концентраций брома процессами галогенеза, а иода выщелачиванием его из осадочных пород или поступлением из иловых вод не полностью раскрывают механизм концентрирования в подземных водах этих элементов.

Исходя из изложенных положений, можно предполагать, что в результате структурных изменений в водах под влиянием органических веществ нефтяного типа подвижность ионов I^- и Br^- будет относительно меньше в водах нефтяных месторождений по сравнению с водами вне месторождений. В результате в условиях замедленного движения подземных вод возникает миграционный поток этих ионов в область повышенных концентраций органических веществ. Тот же процесс, видимо, может объяснить и повышенное содержание некоторых других элементов (например, цезия) в водах нефтяных месторождений. Общность этих ионов состоит в том, что они характеризуются отрицательной гидратацией и структурные изменения воды одинаково влияют на их кинетические свойства.

В подземных водах разные ионы неодинаково действуют на трансляционное движение молекул воды и поэтому структурные

изменения природных водных растворов являются результатом действия всех растворенных в воде компонентов. В. К. Кирюхин предложил считать мерой структурных изменений водных растворов суммарное значение изменения энергии трансляционного движения молекул воды, которое аддитивно складывается из величин парциальных вкладов всех растворенных ионов:

$$\Delta E_{\Sigma} = n_1 \Delta E_1 + n_2 \Delta E_2 + \dots + n_i \Delta E_i,$$

где n_1, n_2, \dots, n_i — молярные концентрации ионов, а $\Delta E_1, \Delta E_2, \dots, \Delta E_i$ — энергия гидратации соответствующих ионов.

Учитывая, что величины ΔE определены лишь для небольшого числа ионов, структурные изменения в воде можно характеризовать изменением энтропии воды в ближайшем окружении ионов — ΔS_i^{II} [69]. Отрицательное значение ΔS_i^{II} свидетельствует об упорядочивающем влиянии иона на структуру воды, что соответствует положительной гидратации, и увеличение отрицательных значений ΔS^{II} связано с усилением энергии трансляционного движения молекул воды. Возрастание положительных значений ΔS^{II} приводит к уменьшению энергии трансляционного движения молекул воды, т. е. его интенсификации. ΔS_{Σ}^{II} как ΔE_{Σ} аддитивно складывается из величин парциальных вкладов всех растворенных частиц. Суммарное изменение энергии трансляционного движения молекул воды можно вычислить по следующему уравнению:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Sigma \Delta E_{\text{эл}} + \Sigma \Delta E_{\text{орг}} + \Sigma \Delta E_{\text{газ}},$$

где $\Delta E_{\text{эл}}$ — величина гидратации ионов, а второе и третье слагаемое соответственно выражают суммарные величины энергии гидратации органических молекул и газов.

Суммарное изменение энтропии молекул воды при учете всех растворенных компонентов следует представить уравнением

$$\Delta S_{\Sigma}^{II} = \Sigma \Delta S_{\text{эл}}^{II} + \Sigma \Delta S_{\text{орг}}^{II} + \Sigma \Delta S_{\text{газ}}^{II}.$$

Влияние органических веществ на структуру воды и водных растворов изучено мало, что связано со сложностью строения органических молекул и с большим их разнообразием. Если для электролитов проведен целый ряд исследований, выявлены закономерности взаимодействия их с водой и с той или иной долей уверенности можно говорить о возможном поведении различных ионов в растворе, то те немногочисленные исследования водных растворов органических веществ в основном преследовали цель выяснения строения самой воды.

Органические вещества по-разному действуют на структуру воды. Это зависит от многих факторов и прежде всего от размера органической молекулы, ее полярности, строения. Большую роль играет наличие в органической молекуле функциональных групп, которые могут участвовать в образовании водородных связей.

Неполярные или малополярные небольшие органические молекулы, такие, например, как метиловый и этиловый спирты или диэтиловый эфир, при малых концентрациях стабилизирующе действуют на структуру воды. С точки зрения теории гидратации их можно рассматривать как частицы с положительной гидратацией. В. И. Яшкичев и О. Я. Самойлов [150] объясняют это тем, что молекулы органических веществ в водных растворах расположены в пустотах ажурного тетраэдрического каркаса воды. Органические молекулы, попавшие в пустоты, не следует рассматривать как совершенно свободные. Во всяком случае существует ван-дер-ваальсово взаимодействие органических молекул с молекулами каркаса. Заполнение пустот органическими молекулами приводит к затруднению процессов самодиффузии воды, а это ведет к упрочению структуры воды, к снижению ее структурной температуры. В связи с этим представляется интересным тот факт, что для различных органических веществ эффект заполнения пустот структуры воды различен. С увеличением размера молекулы органических веществ увеличивается эффективное число пустот, которые заполняются ими, и максимальная стабилизация должна наступать при меньшей добавке. Это можно пояснить таким примером. Если максимальная стабилизация структуры при растворении метилового спирта наблюдается при его концентрации 19,7 мол.%, то в случае этилового спирта тот же эффект достигается при концентрации 3,5 мол.%

Стабилизация структуры воды органическими молекулами приводит к повышению вязкости воды, к изменению гидратации ионов в растворе. Согласно теории высаливания стабилизация водных растворов должна приводить к уменьшению гидратации соли в растворе, к обезвоживанию ионов и увеличению их подвижности. Эти эффекты можно наглядно наблюдать при изучении теплот смешения воды со спиртами, теплот растворения солей в спиртовых растворах [29].

З. И. Григорович и О. Я. Самойлов [38] изучили зависимость растворения хлорида и сульфата празеодима от концентрации метилового и этилового спирта и диэтилового эфира. Они установили, что с увеличением концентрации неэлектролита растворимость солей, особенно сульфата празеодима, уменьшается. Сульфат празеодима в спиртах нерастворим, хлорид — растворим хорошо. Авторы объясняют уменьшение растворимости электролита в присутствии неэлектролита стабилизацией структуры воды неэлектролитами. При этом различия в изменении величины растворимости хлорида и сульфата связаны с тем, что сульфат-ион характеризуется положительным, а анион хлора — отрицательным значением гидратации ($\Delta E_{\text{SO}_2-} > \Delta E_{\text{Cl}-}$).

Растворение неэлектролитов в воде приводит не только к стабилизации структуры, но и к ее разрушению. Например, даже

молекулы этилового спирта, которые во многих случаях проявляют себя как частицы с положительной гидратацией, участвуют в разрушении тетраэдрической решетки воды. Следует учитывать, что процессы стабилизации и разрушения структуры воды под влиянием неэлектролитов происходят одновременно, и весь вопрос в том, какой процесс в данных условиях является доминирующим. Важное значение имеет величина концентрации вещества. Так, при низких значениях концентрации спирта идет заполнение пустот и структура воды стабилизируется; при больших концентрациях молекулы спирта не могут занять пустоты, не разрушая одновременно окружающие их решетки [29].

А. П. Жуковским и А. И. Сидоровой была предпринята попытка количественно оценить степень структурированности воды в разбавленных растворах неэлектролитов. Изучая ИК-спектр растворов ацетамида, гексанола, уретана, хлоральгидрата, этилового эфира при концентрации 10^{-3} мол.%, авторы пришли к выводу, что введение в воду одной молекулы неэлектролита приводит к упорядочению не менее 4000 молекул воды [49]. Безусловно, это довольно приближенная оценка, однако она дает представление о масштабах структурных изменений, которые производит органическая молекула, растворяясь в воде.

Необходимо заметить, что упрощение структуры воды может происходить не только за счет заполнения молекулами пустот каркаса, но и через взаимодействие функциональных групп органических молекул с молекулами воды. Оно происходит путем образования между ними или более прочных водородных связей, чем между молекулами воды, или в случае сильно полярных групп, путем обычного ион-дипольного взаимодействия. Такие большие органические анионы, как анионы масляной или валерьяновой кислот, упорядочивающе действуют на структуру воды за счет этих двух эффектов.

Подводя итоги немногочисленных исследований водных растворов органических веществ, можно сказать следующее. Небольшие органические молекулы, растворяясь в воде, при малых концентрациях стабилизируют структуру воды и их можно рассматривать как частицы с положительной гидратацией; при больших концентрациях этих молекул наблюдается разрушение структуры. Для больших органических молекул внедрение в структуру воды должно сопровождаться разрушением структуры. Взаимодействие полярных групп органических молекул может привести к стабилизации структуры.

Точную оценку влияния как отдельных органических соединений, так и водорастворенного органического вещества в целом на молекулярно-кинетические свойства водных растворов дать пока затруднительно. Однако можно предположить, что основные органические кислоты, такие, как уксусная и муравьиная, будут характеризоваться положительными значениями гидратации, т. е. будут стабилизировать структуру воды. И, оче-

видно, величина, характеризующая общее изменение трансляционного движения молекул воды ΔE_{Σ} должна возрасти при учете влияния этих кислот. В том же направлении будут действовать их сложные эфиры, а также ароматические углеводороды: бензол, толуол и др. Органические молекулы сложного строения и большой молекулярной массы будут усиливать трансляционное движение молекул воды, т. е. разупорядочивающе действовать на структуру воды и вносить отрицательный вклад в суммарную величину ΔE_{Σ} . Это прежде всего относится к органическим молекулам, имеющим полярную группу и большой алифатический или ароматический радикал. Взаимодействие полярной группы с молекулами воды способствует растворению органических веществ в воде и упорядочивающе действует на структуру. Радикал, внедряясь в межмолекулярное пространство раствора, разрушает тетраэдрический каркас воды, т. е. вносит разупорядочивающее действие. В результате суммарный эффект от растворения таких молекул на тепловое движение молекул воды будет отрицательным. К таким веществам можно предположительно отнести нафтяные и высокомолекулярные спирты, многие компоненты масел и смол. Конечно, содержание органических веществ в подземных водах в большинстве случаев значительно ниже неорганических ионов, но учитывая ту предварительную оценку влияния органических молекул на тепловое движение молекул воды, которую получили А. П. Жуковский и А. И. Сидорова [49], допустим, что суммарный вклад всех водорастворенных органических веществ в общую оценку структурных изменений раствора (ΔE_{Σ} или $\Delta S_{\Sigma}^{\text{II}}$) может быть значительным и не учитывать его нельзя.

Следует отметить, что влияя на молекулярно-кинетические свойства подземных вод, растворенное органическое вещество косвенно участвует во многих других природных процессах, помимо миграции химических элементов. Так, отклонения процессов фильтрации подземных вод от закона Дарси связывают со структурными изменениями воды под влиянием растворенных веществ [15]. Присутствие в воде структурирующих органических веществ повышает ее вязкость. В случае присутствия в водах полярных органических веществ, особенно кислого характера, можно ожидать увеличение коэффициента фильтрации. Качественный и количественный состав растворенного органического вещества должен влиять и на характер движения поровых растворов глинистых толщ, а также на их химический состав.

В процессах взаимодействия природных водных растворов с горными породами (выщелачивание, отложение новых минералов, катионный обмен, сорбция и др.) физические свойства воды как растворителя и подвижность обменных ионов играют существенную роль. Под влиянием разрушающих структуру воды органических веществ усиливается сольватация (обводнение)

катионов, что интенсифицирует процесс выщелачивания. Так, присутствие в растворах повышенных содержаний карбоновых кислот значительно усиливает вынос водами из пород Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} .

Наконец, изучение изменений структуры воды под действием органических и других компонентов, поступающих в подземные воды или уходящих из них в твердую или иную самостоятельную фазу, может помочь в решении вопроса о фазовом выделении растворенных углеводов из воды в свободное состояние, составляющем часть проблемы нефтегазообразования. Этот вопрос можно рассматривать с позиции молекулярно-кинетических процессов всаливания (оводнения) и высаливания (обезвоживания) нефтяных углеводов под влиянием ионо-солевого состава подземных вод. Согласно исследованиям О. Я. Самойлова [104], помимо размещения неполярных органических молекул по пустотам кристаллического каркаса воды наблюдается их сольватация, т. е. органические молекулы связывают какое-то число молекул воды. В общем виде можно определить, что при высаливании нефтяных углеводов из природных растворов действие неорганического высаливателя аддитивно складывается из действия различных анионов и катионов.

Первоочередными задачами с применением молекулярно-кинетической теории водных растворов в гидрохимии являются следующие: 1) разработка теоретических основ процессов высаливания в многокомпонентных растворах, какими являются подземные воды; 2) рассмотрение границ применимости предложенной новой характеристики природных вод — суммарного значения энергии гидратации (ΔE_{Σ}), или изменения энтропии воды (ΔS_{Σ}^{II}); 3) определение энергии гидратации основных водорастворенных органических веществ подземных вод, в частности одноосновных органических кислот жирного ряда. С развитием органической гидрогеохимии, с уточнением качественного и количественного состава водорастворенных органических веществ необходимо расширение экспериментальных определений значений энергии гидратации для широкого круга органических соединений.

Рассмотренные выше вопросы, связанные с геохимией органических веществ подземных вод, показывают, насколько важно дальнейшее развитие органической гидрогеохимии и, в частности, ее научно-методической базы — методов анализа водорастворенных органических веществ.

Разработка и применение новых методов определения $S_{орг}$ летучих жирных кислот привели к установлению того важнейшего факта, что в составе органического вещества подземных вод существенную роль играют летучие органические соединения, не учитываемые прежними методами анализа. Это позволило получить новые данные о валовом содержании $S_{орг}$ в под-

земных водах стратисферы и сравнить их с содержанием $C_{орг}$ в различных природных объектах Земли.

Огромное значение для разработки теоретических проблем и решения многих практических задач имеет применение количественных методов анализа группового и особенно индивидуального состава водорастворенных органических веществ. Это часто связано с большими трудностями, которые определяются сложностью качественного состава органического вещества подземных вод и низкими (в большинстве случаев) содержаниями отдельных его компонентов. Установлено, что в подземных водах присутствуют представители большинства химических классов органических соединений, находящихся в водах в виде разнообразных мономерных молекул, полимерных веществ и органо-комплексов. Разработка и применение аналитических методов количественного определения отдельных составляющих органического вещества позволит открыть в подземных водах те соединения, которые сейчас скрываются в общей массе условных, связанных с методами выделения групп веществ (битумов, гумуса и др.). Так, с помощью газохроматографического метода определения ароматических углеводородов удалось выделить в водах нефтяных месторождений наряду с бензолом толуол, этилбензол, различные изомеры ксилолов и установить их количественное распределение. Это дало возможность сделать вывод о том, что ароматические углеводороды $C_6—C_8$ находятся в исследованных растворах в истинно растворенной форме. Газохроматографическое разделение летучих жирных кислот показало наличие и преобладание в водах таких кислот, как уксусная и муравьиная. Новые количественные методы анализа группового и индивидуального состава водорастворенных органических веществ в значительной степени способствовали широкому применению гидрогеохимического метода поисков нефтяных и газовых месторождений, так как еще более убедительно выявили специфику состава органических веществ подземных вод этих месторождений. В настоящее время различные методы анализа разнообразных органических веществ подземных вод и их показателей активно используются в нефтепоисковой практике.

Методы тонкослойной хроматографии и люминесценции успешно применяются для выяснения форм связи иода с органическим веществом, для идентификации высокомолекулярных, в том числе нафтеновых, кислот и др.

Большое значение для решения различных задач органической гидрогеохимии имеет развитие методов концентрирования и фракционирования органических веществ природных растворов, позволяющих выделять и накапливать органическое вещество разных групп для последующего изучения его качественного состава методами инфракрасной спектроскопии, хроматографии, люминесценции, качественных реакций и др. Дальнейшая разработка новых и совершенствование имеющихся методов анализа

органических веществ в подземных водах является краеугольным камнем для успешного развития органической гидрогеохимии, которая, можно сказать, только зародилась и делает первые шаги.

Ниже перечислены основные задачи дальнейшего развития органической гидрогеохимии, которые могут быть решены при наличии и правильном использовании методической (аналитической и экспериментальной) базы.

1. Планомерное региональное изучение органических веществ в подземных водах всей территории СССР для получения полной характеристики химического состава подземных вод и выявления региональных гидрохимических закономерностей. С этой целью необходимо разработать простые полевые методы и создать походную гидрохимическую лабораторию для определения валового содержания и группового состава органических веществ в водах непосредственно в поле. Создание таких методов и полевой лаборатории, с одной стороны, позволит быстро получать объективную информацию об органических веществах подземных вод, не искаженную в результате длительного хранения проб воды, а с другой стороны, ускорит внедрение в широкую практику комплексных гидрогеологических съемочных работ методов исследования водорастворенных органических веществ.

2. Значительное усиление работ в области физико-химического моделирования природных процессов миграции, концентрации и превращений органических веществ подземных вод, при которых решающее значение будут иметь чувствительные и точные методы их анализа. Это позволит быстрее приблизиться к решению ряда теоретических геологических проблем, таких, как образование нефти, рудных месторождений, формирование промышленных концентраций химических элементов в водах и др. Моделирование может лучше изучить условия формирования органической составляющей подземных вод, выявить и определить роль органических веществ в формировании химического состава подземных вод, в кругообороте углерода в природе, в формировании нефтяных и газовых месторождений, а также в решении многих прикладных задач.

3. Изучение влияния органических веществ на формирование химического (макро- и микрокомпонентного) состава подземных вод. При решении этой задачи необходимо использовать последние достижения в аналитической, физической химии, биогеохимии. Органические формы миграции многих химических элементов, до последнего времени не учитываемые в гидрогеохимии, имеют большое значение для совершенствования гидрогеохимических методов поисков рудных месторождений. С этой целью должна быть разработана методика изучения соединений элементов с органическим веществом подземных вод.

4. Исследования физиологического значения органических веществ в минеральных лечебных водах. В данной проблеме важно определить физиологически активные органические компо-

ненты, обратив внимание на важность определения индивидуального состава. Для некоторых типов лечебных вод («Нафтуся»), возможно, имеют значение компоненты, входящие в группу летучих соединений. Это открывает новые возможности в моделировании некоторых типов минеральных вод, искусственного их приготовления и удлинения срока действия их бальнеологических свойств.

5. Изучение органических веществ в пресных подземных водах для оценки их качества в связи с водоснабжением, с охраной подземных вод от загрязнения, изучение влияния поверхностных вод на подземные. В этой области необходимо изучение органических веществ в подземных водах, используемых для водоснабжения и распространенных в различных условиях с целью сравнения данных о содержании и составе органического вещества вод, рекомендуемых для водоснабжения, с нормами стандарта. Это позволит уточнить требования к качеству питьевых вод и установить возможный источник их загрязнения. Информация о качественном составе органических веществ питьевых подземных вод поможет дать им бальнеологическую оценку.

6. Продолжение работ в области детализации и углубления вопросов нефтепоискового значения органических веществ подземных вод. Для обеспечения развития этих исследований необходимы надежные аналитические методы, чтобы в массовом масштабе количественно определять в подземных водах любой минерализации и состава все компоненты (особенно нефтяного характера) органических веществ.

7. Изучение полного элементарного и изотопного состава органического вещества подземных вод. В этой области органическая гидрогеохимия существенно отстала от органической геохимии и почвоведения. Эти исследования имеют большие перспективы при решении ряда генетических геологических проблем, в том числе при решении основной теоретической проблемы гидрогеологии — формирование подземных вод.

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

Глава I

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ*Отбор проб и консервирование*

Органические компоненты принадлежат к числу ингредиентов вод, подверженных быстрому изменению. Наиболее важным источником ошибок, связанных с отбором и хранением проб воды, предназначенных для определения органических компонентов, могут быть загрязнения, улетучивание и биохимические процессы. Поэтому отбор проб и способ хранения имеют решающее значение для получения надежных результатов анализа. Унифицированного подхода к отбору, хранению и консервации водных проб, предназначенных для определения тех или иных органических компонентов, не выработано.

При гидрогеохимических исследованиях несомненны преимущества методов, предусматривающих возможность выполнения определений в полевых условиях, либо методов, включающих такие способы концентрирования, при которых возможно длительное хранение концентратов. Состояние методов исследования органических компонентов природных вод в целом не отвечает этим требованиям. В данном разделе освещается имеющийся опыт и достижения по отбору, хранению и консервированию вод, предназначенных для определения органических компонентов.

Отбор проб производят в соответствии с рекомендациями отбора воды на общий химический анализ [100], исключая возможность загрязнения органическими смазками, присадками. Пробы воды следует отбирать в стеклянную посуду с хорошо шлифованными стеклянными пробками. Посуда предварительно тщательно моется хромовой смесью. Перед наполнением склянки водой для анализа ее следует ополоснуть 2—3 раза отбираемой водой. Заливать пробку сверху ничем не рекомендуется, так как можно загрязнить пробу. Не следует применять полиэтиленовую посуду, так как использование этого материала может приводить к улетучиванию органических веществ из пробы [170; 199], а также загрязнению образца воды низкомо-

лекулярными примесями, содержащимися в полиэтилене [76]. Хранение воды в запаянной ампуле может предохранить от улетучивания низкокипящих органических компонентов.

Для подавления биохимических процессов используют различные консерванты. Наиболее широко применяют раствор хлорида ртути (II) и хлороформ. На 1 л воды добавляют 1—2 мл насыщенного раствора хлорида ртути, либо 2—4 мл хлороформа. Выбор консервирующих средств связан с определяемыми компонентами. Имеются указания на бактерицидное действие метиленовой сини, азида натрия. При анализе углеводов наряду с общим бактерицидом — хлорной ртутью — рекомендуется применение раствора метиленовой сини (1 г на 1 л воды), примерно из расчета 1 мл раствора на 1 л воды, или смеси хлорной ртути (400 мг) и метиленовой сини (5 мг) на 4,5 л воды [179]. Можно указать на пример использования в качестве бактерицидного средства серебра, крупинки которого, промытые азотной кислотой, помещали в колонну с активированным углем, предназначенную для сорбции органических веществ из воды [169].

Некоторые исследователи [195] отмечают полное исчезновение из раствора ненасыщенных углеводов (C_2H_4 , C_3H_6) при обработке хлорной ртутью, неэффективность использования азида натрия.

Хранение проб при пониженной температуре (3—4°), создание сильно кислой или сильно щелочной среды также тормозит развитие биохимических процессов. Могут быть полезны приемы холодной стерилизации жидкостей фильтрацией через мембранные фильтры № 1—3 [71]. Фильтрация через мембранные фильтры (500 нм) после отбора образца широко применяется при анализе речных и морских вод для удаления взвешенных частиц и микроорганизмов [76; 180]. Надежным способом консервирования, позволяющим хранить пробу в течение нескольких месяцев, является резкое охлаждение до $-20^{\circ}C$ и хранение при этой температуре. Однако такое замораживание возможно в полиэтиленовой посуде и может быть приемлемо лишь для определения органического азота (фосфора) [180].

Нет единого мнения о сроках хранения консервированных проб. При определении перманганатной, бихроматной окисляемости, органического углерода, азота, фосфора, фенолов, ароматических углеводов и других органических соединений рекомендуют непродолжительное хранение в течение 1—3 дней [2; 130]. Однако возможно увеличение сроков хранения консервированных проб до нескольких недель и даже месяцев, особенно при использовании хлорида ртути (анализ на углеводороды $C_1 - C_7$) [180; 179].

Приводим рекомендации по консервированию водных проб или концентратов, предназначенных для определения в них тех или иных ингредиентов.

Консервирование водных проб

Окисляемость перманганатная. Добавляют 2 мл H_2SO_4 (1:2) на 100 мл пробы, которые учитывают при выполнении анализа.

Окисляемость бихроматная. Добавляют 1 мл конц. H_2SO_4 на 1 л пробы.

Органический углерод. Вводят 1 мл конц. H_2SO_4 на 1 л пробы.

Органический фосфор. Добавляют 2—4 мл хлороформа на 1 л воды, либо 1 мл конц. H_2SO_4 .

Фенолы. Вводят 4 г NaOH х. ч. на 1 л. воды. Хранят консервированные пробы в течение нескольких суток [2; 130].

Получение концентратов для продолжительного хранения

Углерод нелетучих органических соединений.

Подготовка проб включает разрушение гидрокарбонатов (карбонатов). Для оценки необходимого для этого количества кислоты проба воды того же объема, что и для определения органического углерода, титруется 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4 в присутствии метилоранжа.

Воды с минерализацией до 5 г/л. 20 мл пробы, помещают в бюкс, подкисляют 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4 , добавляют 0,2 г K_2SO_4 и выпаривают в сушильном шкафу при 60—70°. По охлаждении плотно закрывают прогретыми крышками.

Воды с минерализацией 50—100 г/л. 10—20 мл воды помещают в бюкс, подкисляют 0,1 н. раствором HCl или H_2SO_4 и выпаривают в сушильном шкафу при температуре 60—70° С. По охлаждении плотно закрывают прогретыми в шкафу крышками. При минерализации воды более 100 г/л на анализ отбирают 2,5—5 мл воды.

Летучие жирные кислоты (для газохроматографического анализа).

Пресные воды. 10—100 мл подщелачивают 5%-ным раствором NaOH до pH ~ 10, выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до объема 0,5—0,7 мл, концентрат хранят в запаянном стеклянном баллончике (см. с. 120).

Соленые воды и рассолы. 10—20 мл помещают в бюкс, подщелачивают 5%-ным раствором NaOH до pH ~ 10 и выпаривают в сушильном шкафу при температуре 60—70°. По охлаждении плотно закрывают прогретыми крышками.

Ароматические углеводороды (для газохроматографического анализа). 50 мл воды экстрагируют 1 мл нитробензола, экстракт хранят в запаянном стеклянном баллончике (см. с. 147).

Оценка правильности, точности (воспроизводимости) и чувствительности методов

Для оценки качества анализа органических веществ применяются общие принципы оценки правильности, точности, чувствительности анализа. Однако таким оценкам во многих публикациях, посвященных методам анализа органических компонентов вод, уделяется недостаточное внимание, особенно это относится к характеристике чувствительности методик. Поэтому мы сочли целесообразным включить в книгу настоящий раздел.

О результатах аналитических определений можно судить по двум факторам: правильности метода, т. е. соответствию результатов содержанию компонента в пробе, и точности, или воспроизводимости, метода.

Правильность метода характеризует различие между истинной и экспериментально найденной величинами. Для определения правильности необходимо знать истинную величину, ее находят, анализируя стандарты. Правильность метода определяется относительной ошибкой:

$$\text{Относительная ошибка в \%} = \frac{(\text{истинная величина}) - (\text{измеренная величина})}{\text{истинная величина}} \times 100.$$

Отклонения измеренной величины от истинного содержания пробы вызываются систематическими ошибками. Определив знак и величину систематических ошибок, их можно учесть в виде поправочных коэффициентов.

Воспроизводимость метода определяется разбросом значений при повторных анализах. Воспроизводимость или точность зависит от случайных ошибок анализа, которые невозможно заранее предвидеть и учесть. Для характеристики воспроизводимости проводят ряд повторных измерений, находят среднее арифметическое значение и определяют отклонение каждого измерения от средней величины

$$\text{Относительное отклонение в \%} = \frac{\text{отклонение}}{\text{среднее значение}} \times 100.$$

Важным критерием оценки метода является чувствительность. Чувствительность метода зависит от разных факторов. Прежде всего она определяется принципами регистрации, лежащими в основе тех или иных методов анализа: гравиметрических, объемных, колориметрических, флуоресцентных, газохроматографических и т. д. Чувствительность можно выразить двумя способами: 1) абсолютный предел — минимальное количество вещества, выраженное в единицах массы, которое еще может быть зарегистрировано; 2) относительный предел — минимальная концентрация, которая может быть обнаружена. Может выражаться в процентах, единицах массы на объем: г/л, мг/л, мкг/л

и т. д. Эти способы выражения предела обнаружения могут переводиться один в другой. Выбирается тот или другой способ в зависимости от метода анализа или решаемой задачи.

Известно, что чувствительность гравиметрического метода зависит от используемой техники работы. Воспроизводимость показаний (точность) при повторных взвешиваниях лежит в пределах 0,1—0,2 мг для обычных аналитических весов и 0,001—0,005 мг для микроаналитических весов при оптимальных условиях их работы. Например, при точности взвешивания $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ г на микровесах ошибка взвешивания равна $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г, так как определение связано с двумя взвешиваниями (тара пустая и тара с навеской). Масса навески должна быть хотя бы на 1 порядок больше, чем ошибка взвешивания, т. е. минимум $1 \cdot 10^{-4}$ г. При использовании аналитических весов аналогично определяемый минимум составляет $2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-3}$ г.

По оценке разными авторами относительный предел метода нейтрализации имеет нижнюю границу 10^{-4} моль/л вещества и, в лучшем случае, 10^{-5} моль/л. При этих концентрациях имеется небольшой скачок рН вблизи точки эквивалентности, который может быть зарегистрирован при помощи цветного индикатора или чувствительного потенциометра. В газохроматографическом анализе использование пламенно-ионизационного детектора позволяет детектировать $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-6}\%$ компонента в смеси, электронно-захватного — до 10^{-12} г вещества.

Чувствительность определения зависит не только от используемого метода анализа, но и от многих других факторов, связанных с деталями и условиями методики. При установлении чувствительности разных методов часто приходится учитывать значения холостого опыта — фона, создаваемого загрязнениями. Для учета фона проводится холостой опыт, результаты которого вычитаются из измеряемой величины. При получении значений, близких к пределу обнаружения, ошибки резко возрастают и часто результаты заметно колеблются. С этим связано определение граничной чувствительности как наименьшей концентрации, которая выражается величиной, в 3 раза большей, чем величина холостого опыта [180].

Более надежно точность, или воспроизводимость, оценивают с помощью средней квадратичной ошибки, иначе называемой стандартным отклонением, а чувствительность — с помощью критерия Кайзера [41; 172]. Стандартное отклонение характеризует разброс результатов отдельных измерений вокруг среднего значения. Эта величина вычисляется по формуле

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

где σ — стандартное отклонение; n — число определений; x_i — измеренная величина; \bar{x} — среднее арифметическое из n определений.

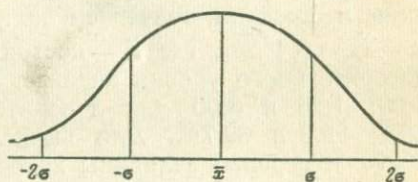
Относительную величину стандартного отклонения находят по формуле

$$\sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100.$$

Эту величину называют также коэффициентом вариации. Распределение случайных ошибок соответствует кривой нормального распределения вероятностей (рис. 3). Кривая показывает,

Рис. 3. Кривая нормального распределения вероятностей.

σ — стандартное отклонение, $\pm \sigma = 68\%$,
 $\pm 2\sigma = 95\%$, $\pm 3\sigma = 99,8\%$



что положительные и отрицательные отклонения равновероятны и что малые отклонения встречаются чаще, чем большие. Площади под кривой могут служить характеристиками вероятности появления случайных ошибок. При публикациях метод характеризуют обычно среднеквадратичным отклонением. Это означает, что в $2/3$ случаев (вероятность 68%) результаты измерений не выйдут за пределы $\pm 1\sigma$.

Оценить стандартное отклонение можно быстро и достаточно надежно путем определения мгновенного стандартного отклонения. Эту величину вычисляют путем умножения размаха варьирования на коэффициент, который зависит от числа проведенных измерений (табл. 11). Размах варьирования — это разность между значениями наибольшего и наименьшего измерения.

Таблица 11

Значение коэффициентов для определения мгновенного стандартного отклонения [74]

Число определений	Коэффициент размаха	Достоверность, %	Число определений	Коэффициент размаха	Достоверность, %
2	0,886	100	7	0,370	91
3	0,591	99	8	0,350	89
4	0,486	98	9	0,337	87
5	0,430	96	10	0,325	85
6	0,395	93			

Пример расчета. Требуется рассчитать мгновенное стандартное отклонение ряда измеренных значений: 5,31; 5,45; 5,59; 5,63; 5,70. Размах варьирования равен разности между наибольшим значением и наименьшим значением: $5,70 - 5,31 = 0,39$. Число определений равно 5, поэтому применяется коэффициент 0,430 (см. табл. 11). Мгновенное стандартное отклонение будет

равно произведению размаха варьирования и коэффициента: $0,39 \times 0,430 = 0,168$.

Обычный способ расчета стандартного отклонения для приведенного примера дает величину $\sigma = 0,156$.

Статистический подход к оценке предела обнаружения независимо от применяемых методов анализа основан на учете влияния фона на чувствительность. Пусть среднее значение фоновой величины (или холостого опыта) — \bar{x}_f , стандартное отклонение фоновой величины — σ_f , среднее значение измеряемой величины — \bar{x} . Минимальная обнаруживаемая разница по Г. Кайзеру [172] между средним значением определяемой величины и средним значением холостого опыта определяется как $\bar{x} - \bar{x}_f = K \sqrt{2} \sigma_f$, где K — постоянная, зависящая от требуемого доверительного уровня анализа. Постоянная K может равняться: 1,00; 1,96 и 3,00 для доверительных уровней соответственно 68,3; 95,0 и 99,7%. Для вычисления σ_f требуется десять или более измерений величины холостого опыта. Чаще всего вполне достаточен доверительный уровень, соответствующий 95%.

Предлагаемый критерий границы обнаружения указывает, какое измеренное значение следует считать надежным. Использованию этого критерия следует уделять особое внимание при всех методах анализа, связанных с учетом значений холостого опыта.

Глава 2

МЕТОДЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Современный арсенал аналитических средств позволяет проводить качественный и количественный анализ сложных смесей органических соединений, присутствующих в различных объектах в следовых концентрациях. Весьма подходящими для этих целей являются разные варианты хроматографической техники, особенно инструментальной. Однако использование такого эффективного метода, как газовая хроматография, не снимает обычно проблем концентрирования и предварительного фракционирования при анализе органических веществ природных растворов. Природные растворы содержат разнообразные органические вещества низко- и высокомолекулярные, большей частью весьма неустойчивые, могущие легко изменяться в процессе хранения и выделения их из водного раствора. Подземные растворы содержат обычно минеральные компоненты в количествах, существенно превышающих содержания органических веществ, а в высокоминерализованных водах разница может достигать 4—5 порядков. Поэтому вопросы выделения и концентрирования органических веществ при исследовании подземных вод приобре-

тают особое значение. Наиболее широко используются для выделения органических компонентов из соленых вод и рассолов такие приемы, как перегонка с паром, экстракция, молекулярная сорбция или сочетание этих операций с упариванием.

Перегонка с паром

Этот прием широко используется для выделения летучих с паром органических веществ. Он позволяет избавиться от основной массы минеральных солей и практически нелетучих с паром органических соединений. Перегонку с паром можно проводить в разных вариантах: непосредственно из колбы с водной пробой, либо используя парообразователь.

Вещества, перегоняющиеся с паром, можно разделить на две группы: 1) вещества, практически нерастворимые в воде, которые не изменяют давления пара в присутствии воды (углеводороды), и 2) вещества, растворимые в воде, давление пара которых сильно уменьшается в присутствии воды (кислоты, фенолы, амины, спирты). Для веществ первой группы с увеличением молекулярной массы в гомологических рядах летучесть с водяным паром резко падает в связи с тем, что с ростом молекулярной массы давление пара гомологов значительно уменьшается. Относительные количества вещества, отгоняемого с водяным паром, определяются соотношением

$$\frac{a_o}{a_v} = \frac{M_o P_o}{18 P_v},$$

где a_o , a_v — количество органического вещества и воды в дистилляте; M_o — молекулярная масса органического вещества; P_o , P_v — соответствующие величины давления пара.

Для веществ второй группы зависимость между молекулярной массой и летучестью с водяным паром обратная: летучесть возрастает с увеличением молекулярной массы. Молекулы веществ этой группы ассоциированы и в водном растворе образуют гидраты, поэтому в присутствии воды давление их пара сильно уменьшается. Относительная летучесть этих веществ с водяным паром характеризуется константой K , вычисляемой на основании эмпирически определяемого состава дистиллята:

$$K = \frac{\lg a_1 - \lg a_2}{\lg b_1 - \lg b_2},$$

где a_1, b_1 — процентное содержание вещества и воды в перегонной колбе в начале какого-либо периода перегонки; a_2, b_2 — то же, в конце этого периода. Величина K может заметно изменяться в зависимости от условий перегонки. В качестве сравнительной характеристики летучести веществ, давление которых уменьшается в присутствии воды, можно привести величины K ,

полученные при перегонке веществ с 200 мл воды из конической колбы емкостью 300 мл [12]:

	К		К
Муравьиная кислота . . .	0,370	Тимол	12,0
Уксусная кислота . . .	0,657	Метиламин	11,0
Пропионовая кислота . .	1,239	Этиламин	20,0
Масляная кислота . . .	1,960	н-Пропиламин . .	30,0
Фенол	1,94	н-Бутиламин . . .	40,0

Для аналитического выделения отдельных групп органических соединений часто необходимо собирать большой объем дистиллята относительно исходного. Это достигается либо путем использования парообразователя, либо введением порциями или непрерывно дистиллированной воды через капельную воронку в перегонную колбу в процессе перегонки. Различными авторами подчеркивается необходимость увеличения объема дистиллята в 5—10 раз к исходному для полноты выделения низкомолекулярных жирных кислот [17; 24].

Выпаривание

Наиболее простым методом концентрирования является выпаривание. Этот метод часто сочетают с другими, если нет опасности потерь анализируемой группы веществ. Метод выпаривания позволяет проводить концентрирование органических веществ, нелетучих с водяным паром. В зависимости от величины рН среды выпариванием можно концентрировать летучие кислоты или основания. Нейтральные соединения, летучие с водяным паром, при выпаривании теряются.

Методики выпаривания можно разделить на две группы в зависимости от того, проводят ли выпаривание при нормальном или пониженном давлении. Наиболее простой способ выпаривания в чашке или другом подходящем сосуде. Скорость выпаривания можно повысить удалением паров, продувая над поверхностью жидкости ток воздуха. Для большинства органических веществ этот способ чересчур жесткий и его используют для выделения высокостойких веществ. Предпочтительней использование вакуума, что позволяет проводить выпаривание при более низкой температуре с более высокой скоростью и исключает загрязнение концентрируемых веществ пылью из воздуха. Быстрое выпаривание при низкой температуре уменьшает возможность различных превращений, которые могут претерпевать органические вещества в процессе выпаривания (гидролиз, конденсация, окисление и др.).

Наиболее эффективным способом для удаления воды при низких температурах является выпаривание с помощью ротационных испарителей. Подходящими являются ротационные испарители типа ИР (изготовитель завод «Лаборприбор»,

г. Клиф). Концентрирование выпариванием проводят при подготовке проб для определения органического углерода, нелетучих соединений [24]. Низкотемпературное выпаривание в роторном испарителе подщелоченного водного раствора применяют для концентрирования летучих жирных кислот [81].

Еще более мягким способом удаления воды является лиофилизация. Процедура предусматривает замораживание водного раствора с последующей сублимацией льда при пониженной температуре и давлении. Температура кипения воды при 530 Па равна 0°, при 4,5 Па составляет —50°, т. е. она замерзает и процесс выпаривания представляет собой возгонку. Техника лиофилизации сводится к быстрому замораживанию раствора при температуре минус 20—40° путем вращения колбы с раствором в бане со смесью твердой углекислоты со спиртом или ацетоном. Затем колбу с замороженным раствором подключают через систему ловушек к масляному насосу, дающему разрежение до 1,3 Па. Пары воды улавливают в охлаждаемой ловушке, либо химическими поглотителями. Оптимальная температура ловушки около —40°, упругость паров воды при этой температуре равна 12 Па. В процессе лиофилизации благодаря интенсивному испарению воды происходит охлаждение до слишком низких температур и упаривание замедляется, поэтому рекомендуют погружать колбы в баню с температурой 20—30°. Лиофилизацию используют при выделении аминокислот из морских вод [185] или в сочетании с предварительным вымораживанием при выделении гумусовых кислот [117].

Вымораживание

Вымораживание является методом мягкого концентрирования. Метод основан на последовательном выделении в твердую фазу при замораживании раствора в начале кристаллов чистого льда и в конце концентрата, максимально обогащенного растворенными компонентами. Вымораживание ведут до определенного объема жидкой фазы, величину которой регулируют так, чтобы избежать перехода концентрируемых компонентов в твердую фазу. Эффективность этого способа зависит от различных факторов: скорости вымораживания, солевого и органического состава образца.

Влияние этих факторов на эффективность техники вымораживания для концентрирования органических примесей из водных растворов с различным содержанием солей изучалось на примере растворов с концентрацией 0,08—12,4 мг/л различных фенолов и низкомолекулярных кислот в дистиллированной воде [154; 155]. Вымораживание осуществлялось во вращающейся колбе. Приводятся также данные по концентрированию искусственных растворов летучих органических соединений: ацетона, изопропилового спирта в присутствии соизмеримых

количество хлористого натрия. Возвращаемость 90—100% при концентрировании от 15 до 3 л [191]. Описано также концентрирование гумусовых кислот из слабоминерализованных вод методом вымораживания. Степень концентрирования равна 10—20 в статических условиях [117; 132; 133].

Диализ, ультрафильтрация, центрифугирование

Эти методы используют для отделения коллоидных форм и высокомолекулярных соединений. К коллоидам относят системы с величиной частиц $< 0,1$ мкм. Переходная область от суспензий и эмульсий к коллоидам 1—0,1 мкм. К типичным коллоидам принадлежат такие высокомолекулярные соединения, как гуминовые кислоты, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты, а также такие мицеллярные ассоциаты низкомолекулярных веществ, как мыла и др.

Диализ и ультрафильтрация предполагают использование полупроницаемых мембран, которые пропускают через свои поры молекулы меньших размеров и задерживают более крупные молекулы. Размеры пор мембран варьируют от нескольких сотен до единиц нанометров. При использовании ультрафильтров с размерами пор в несколько десятков или сотен нанометров насосом. При применении ультрафильтров с размером пор 1—3 нм необходимо работать со специальными приборами, позволяющими проводить ультрафильтрацию под давлением 500—1000 кПа.

Для отделения и фракционирования коллоидов и высокомолекулярных веществ используют также методы центрифугирования и ультрацентрифугирования. Ультрацентрифуги со скоростью вращения до $6,5 \cdot 10^4$ об/мин позволяют осажать частицы размером до 1 нм. В центрифугах со скоростью вращения 3000—6000 об/мин можно выделить частицы с радиусом 30—40 нм [49].

Методы ультрафильтрации и диализа могут быть полезны для отделения взвешенных и коллоидных фракций. При исследовании морских вод, например фильтрация через ультрафильтр с размером пор 500 нм является стандартной процедурой для отделения взвешенных частиц [76]. Используют готовые фильтры (изготовитель Фабрика ультрафильтров, г. Мытищи, Московская область):

№ фильтра	Средний диаметр пор, нм
1	350
2	500
3	700
4	900
5	1200

Мембраны из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, изготовленные в лаборатории [127], устойчивы в растворах нейтральных солей, кислых, слабощелочных средах, но растворяются в ряде органических растворителей (ацетон, этилацетат и др.). Для диализа наиболее употребляемый материал целлофан (целлюлозные мембраны). Обычный необработанный целлофан пропускает вещества с молекулярной массой до 7—10 тыс. Обработка его щелочью или 60%-ным раствором хлористого цинка позволяет увеличить поры. Такой целлофан может пропускать вещества с молекулярной массой до 20 тыс. и полностью задерживать вещества с молекулярной массой 400 тыс. Плотность диализатора проверяют с помощью подходящего красителя (молибденовая синь, раствор гемоглобина и т. д.) [63].

Экстракция

Экстракция как способ концентрирования широко используется при выделении органических веществ из вод непосредственно или в сочетании с другими методами: сорбцией, вымораживанием, упариванием и т. д.

Экстракционная техника в варианте последовательного экстрагирования с использованием делительных воронок подходяща для концентрирования непосредственно из воды гидрофобных органических соединений, обладающих высокими коэффициентами распределения*. Процент экстракции X связан с коэффициентом распределения k и отношением объемов органической V_o и водной V_v фазы:

$$X = \frac{100 \cdot k}{k + \frac{V_v}{V_o}}$$

Однако коэффициенты распределения сильно меняются с разбавлением растворов в сторону уменьшения и условия выделения органических примесей из разбавленных водных растворов ухудшаются. Для выделения гидрофильных органических соединений с низкими коэффициентами распределения (первых членов ряда жирных монокарбоновых кислот, спиртов, дикарбоновых кислот, сахаров, аминокислот и т. д.) экстракция обычно используется в сочетании с выпариванием, сорбцией и другими методами.

Особое значение при использовании метода экстракции для выделения следов органических веществ имеет чистота растворителя и способ его последующего удаления, поскольку эта операция может приводить к различным изменениям, искажающим

* Отношение концентрации вещества в органической фазе к концентрации в водной фазе.

результаты анализа. Особенно возрастает опасность вторичных загрязнений при использовании непрерывной экстракции в условиях повышенной температуры. Все операции должны тщательно контролироваться.

Наиболее широко используют в качестве экстрагентов следующие растворители: пентан, гексан, циклогексан, бензол, хлороформ, серный эфир, этилацетат. Целесообразность выбора растворителя, связанная с его свойствами, легкостью очистки, устойчивостью при хранении, должна учитываться в каждом конкретном случае. Применение растворителей различной полярности для фракционного концентрирования органических веществ вод носит весьма условный характер [20; 21]. Такой способ целесообразно применять в сочетании с другими методами выделения и селективного конечного измерения.

Следует критически относиться к возможности использования весовых характеристик, получаемых при последовательной экстракции растворителями различной полярности с последующим их удалением при работе с небольшими объемами водных проб [20; 35]. Такие характеристики, когда содержание органических веществ в водах измеряется единицами миллиграммов в 1 л, плохо воспроизводимы из-за захвата солей, трудностей определения конечной точки высушивания при удалении растворителей, воды. Особенно это относится к растворителям, хорошо растворяющим минеральные соли и имеющим сравнительно высокие температуры кипения (например, бутиловый спирт).

Сорбционные методы концентрирования

Методы выделения органических веществ часто основаны на явлении сорбции, возникающем на границе жидкость — твердое вещество. Силы, которыми вещества удерживаются на границе фаз, могут быть различными по природе: от слабых физических сил взаимодействия, например ван-дер-ваальсовых сил, до хемосорбции.

Сорбционное концентрирование органических веществ из природных вод, основанное на молекулярной сорбции, ионном обмене может осуществляться в разных вариантах. Количество адсорбента, необходимое для поглощения вещества, размещают с раствором до установления адсорбционного равновесия, адсорбент отделяют фильтрованием или центрифугированием. Альтернативой может быть фильтрование растворов через столбик адсорбента, т. е. использование принципов хроматографии. При хроматографических методах адсорбционные свойства сорбентов используются более полно.

Весьма полезные данные о свойствах и ассортименте различных сорбентов, выпускаемых в СССР и за рубежом, можно найти в справочнике А. А. Лурье [72].

Молекулярная сорбция

Для выделения органических веществ из водных растворов наиболее подходящими являются неполярные сорбенты. Данные по адсорбции органических веществ на полярных сорбентах: окислах алюминия, магния, свинца, железа, бентоните, карбонате кальция — свидетельствуют, что адсорбция на них часто необратима и, видимо, подобные адсорбенты целесообразно использовать лишь для решения отдельных частных задач [106].

Традиционно используемым неполярным сорбентом является активированный уголь. Степень сорбции органических молекул на активированном угле зависит от их молекулярной массы, наличия функциональных групп и характера среды, из которой происходит сорбция. Так, степень сорбции повышается до определенного значения по мере роста молекулярной массы, причем максимум адсорбируемости соответствует значению молекулярной массы около 10 000. Более высокомолекулярные соединения не способны проникать в поры активированного угля, что резко снижает степень их адсорбции.

Влияние природы групп на адсорбцию на неполярных адсорбентах мало изучено. Известно, что в гомологических рядах жирных спиртов, жирных кислот, сложных эфиров жирных кислот степень адсорбции возрастает с увеличением молекулярной массы; степень адсорбции уменьшается в ряду: ароматические углеводороды, парафины с нормальной цепью, циклопарафины, парафины с разветвленной цепью; наличие в молекуле двойной связи увеличивает адсорбцию [34].

При сорбции из водных растворов показана ее сильная зависимость от pH среды. Из кислой среды сорбируются существенно большие количества органических веществ [134; 189]. Отрицательным качеством активированного угля часто является необратимость адсорбции, а также возможность окисления сорбируемых органических веществ кислородом воздуха, поглощенным углем. Процесс окисления катализируется следами тяжелых металлов, содержащихся в угле. Тем не менее активированный уголь — наиболее широко используемый сорбент для концентрирования органических веществ из вод. Преимущества активированного угля заключаются в его высокой активности и селективности сорбции органических веществ из водных растворов. Обычно употребляют сорта древесного угля, активированного водяным паром при высокой температуре — нориты или неорганическими пропитками перед термической обработкой ($ZnCl_2$, H_3PO_4 и др.) — карборафины.

В зависимости от способа приготовления, активированный уголь содержит различные примеси и его поверхность имеет различные свойства. Из отечественных сортов наиболее часто используют для сорбции органических соединений уголь марки БАУ, представляющий собой продукт обработки древесного

березового или букового угля водяным паром. Он характеризуется зольностью $\leq 8\%$ и перед использованием обычно подвергается различного рода обработкам в зависимости от целей концентрирования. Е. А. Барс и С. С. Коган рекомендуют для выделения «битумных» органических веществ адсорбцию на угле путем контакта исследуемой пробы воды, содержащей не менее 0,1 мг органических веществ. Десорбцию осуществляют экстракцией хлороформом в аппарате Сокслета в течение 9 ч, затем хлороформ удаляют из колбы Вюрца [9].

Адсорбция на угле путем фильтрации больших объемов воды через слой сорбента с последующей десорбцией растворителями в аппарате Сокслета и гравиметрическим окончанием используется американской санитарной службой как стандартный метод определения органических загрязнений в питьевых водах. Характеристикой загрязнений является вес экстрагированных с угля веществ после удаления растворителя. Предельно допустимые концентрации загрязнений соответствуют массе остатка 0,2 мг/л. Первоначальная техника [181] подвергалась впоследствии различным модификациям. Существует вариант, предусматривающий сорбцию из 1000—5000 галлонов (~ 4000 —19 000 л) воды путем пропускания через угольную колонку со скоростью 945 мл/мин и последующую десорбцию в аппарате Сокслета [193].

В дальнейшем эта процедура также подвергалась модификациям в связи с новыми экспериментальными данными о влиянии различных факторов на процессы сорбции — десорбции, удаления растворителя и определения конечной точки взвешивания. Показано, что определяемые величины сильно зависят от скорости пропускания воды через уголь и что более полная десорбция достигается при дополнительной экстракции 95%-ным этиловым спиртом. В настоящее время рекомендуется этот вариант, предусматривающий скорость пропускания 120 мл/мин, а также использование двух последовательных экстракций для определения величин CCE и CAE*. Техника получения угольных элюатов описана в серии публикаций [159; 160]. Авторы предлагают вариант, предусматривающий адсорбцию из 60 л воды на 70 г активированного угля при скорости пропускания воды 20 мл/мин. Десорбция проводится 250 мл хлороформа в течение 44 ч и 95%-ным спиртом — 48 ч.

В этих работах подробно обсуждается влияние различных факторов на воспроизводимость результатов. Особенно отмечается роль условий экстракций и удаления растворителей, высушивания экстрактов, проведения холостых опытов. Проблема высушивания состоит в том, чтобы установить, когда прекратить высушивание, так как экстракт продолжает терять массу, если

* Величины: CCE — Carbon-Chloroform-Extract, CAE — Carbon-Alcohol-Extract.

растворитель удален, при продолжении высушивания. Рекомендуется при массе остатка в несколько десятков миллиграммов окончательно считать ту массу, которая изменяется при последующем высушивании в течение 24 ч не более чем на 1%. Приводимые данные показывают, что стандартные отклонения для определяемых величин соответствуют нескольким миллиграммам, что отвечает 10% при массе остатка несколько десятков миллиграммов и до 35% при массе несколько миллиграммов.

В свете этих данных ясно, что методы, предусматривающие гравиметрическую характеристику суммы органических веществ, выделяемых адсорбцией и экстракцией, либо использование элюатов, экстрактов для таких определений, как разные виды окисляемости, элементный анализ, целесообразно применять к таким объемам водных проб, которые обеспечивают накопление в экстрактах, элюатах главным образом десятков миллиграммов органических веществ. Все операции по сорбции, десорбции, удалению растворителя следует строго регламентировать.

Окисление, полимеризация органических веществ, появление новообразований за счет растворителя при длительной горячей экстракции в аппарате Сокслета [89] могут служить источником ошибок, особенно при определениях величин, соизмеримых с данными холостых опытов. Эти положения не всегда учитывают в различных методиках и рекомендациях по анализу экстрактов непосредственно из вод или угольных элюатов, которые не обосновываются данными по воспроизводимости и результатами холостых определений, включающих все стадии процедур.

Сорбцию на угле используют также для накопления органических веществ из вод. Последующая селективная десорбция и дополнительное фракционирование позволяют выделить отдельные группы веществ, которые могут быть затем детально проанализированы различными хроматографическими и спектральными методами.

Несомненную перспективу представляет использование в качестве эффективных сорбентов для концентрирования органических веществ из вод разной минерализации нейтральных макропористых смол, представляющих собой сополимеры стирола с различным содержанием дивинилбензола: амберлитов марок ХАД, выпускаемых фирмами США и ФРГ [72]. Их получают суспензионной полимеризацией стирола с дивинилбензолом в присутствии веществ, хорошо растворяющих мономеры, но в которых полимер не набухает. Благодаря присутствию инертного компонента, захваченного в процессе полимеризации, при его удалении в гранулах остаются макропоры (50—95 Å). Исследовалась возможность сорбции нейтральных органических загрязнений в питьевой воде амберлитами ХАД-2 и ХАД-7. По полученным данным смолы подходят для количественной сорбции слабых органических кислот и оснований и нейтральных органических соединений. Десорбция проводится селективно

органическими растворителями и водными растворами с различными значениями рН, и фракции исследуются различными инструментальными методами [161].

Моделирование показало, что неионизированные органические молекулы сорбируются в основном количественно. Слабо ионизирующие органические соединения сорбируются или не сорбируются в зависимости от рН среды (слабые кислоты, фенолы). Ионизированные соединения проходят через колонку, не задерживаясь (сульфоновые кислоты). Ароматические производные сорбируются сильнее алифатических.

В ряде работ рассмотрено использование макропористых смол для концентрирования органических веществ из морской воды. Преимущества макропористых смол как адсорбентов заключаются в обратимости адсорбции, быстрой элюации и регенерации сорбента химическим путем. Дж. Рилей и Д. Тейлор [187] применили колонку с ХАД-1 (7 см × 1 см) для фильтрации 1 л морской воды со скоростью 5 мл/мин. Элюация проводилась водными растворами (рН от 2 до 9) и этиловым спиртом. Показано, что неорганические катионы и анионы не удерживаются совсем. В интервале концентраций 2—5 мкг/л не удерживаются в детектируемом количестве углеводы, аминокислоты, фенолы. Количественно могут быть выделены ряд жирных кислот, инсектицидов, красителей, ПАВ и гуминовые кислоты. По другим данным [184], амберлит ХАД-2 сорбирует до 20% от общего количества растворенных в морской воде органических веществ. Через колонку высотой 28 см и диаметром 3 см пропускали 20—30 л воды со скоростью 1 л/ч. Элюирование проводилось этиловым спиртом и хлороформом. Адсорбируются гидрофобные молекулы, такие как углеводороды, хлорированные углеводороды, длинноцепочечные жирные кислоты, спирты, фенолы.

Таким образом, активированный уголь и макропористые смолы являются наиболее подходящими сорбентами для концентрирования следов органических веществ из вод любой минерализации как при решении задач суммарного извлечения, так и частных вопросов концентрирования соединений определенных классов и групп. Примеры использования сорбентов для концентрирования отдельных групп веществ с последующим их селективным определением будут рассмотрены в соответствующих разделах.

Концентрирование на ионообменных смолах

Сорбция органических соединений может происходить в виде ионов и молекул. Органические ионы, слабые электролиты, полярные органические соединения проявляют часто большую способность к неионообменному поглощению за счет ряда дополнительных неионных связей (координационная, водородная,

π -дативная). Такая сорбция сильно зависит не только от типа ионогенных групп, но и от строения полимерного каркаса, взаимного расположения в нем звеньев с функциональными и ионогенными группами.

Молекулы ионитов образуют в пространстве трехмерную сетку, структура полимерного каркаса определяется в значительной мере степенью сшитости. При использовании ионитов для разделения, концентрирования органических веществ, особенно больших органических ионов, молекул, существенной характеристикой становится размер пор ионита. С этой позиции безусловный интерес представляет использование особого типа смол — макропористых ионитов.

Микропористость в обычного типа ионитах в сухом виде ничтожно мала. Она развивается в ионите при набухании и характеризует объем, занимаемый растворителем внутри набухшего ионита. Размер пор ионитовых смол с непрерывно-гелевой структурой в набухшем виде 10—15 Å. Макропористые иониты характеризуются наличием истинных пор надмолекулярного размера 200—1400 Å.

Весьма подходящими для сорбции органических молекул являются также целлюлозные ионообменники, так как они хорошо проницаемы даже для очень больших молекул. В настоящее время выпускается большое количество различных сортов ионообменников, общего и специального назначения, среди них хроматографические сорта смол, аналитические сорта — высокоочищенные иониты, промытые растворами кислот, щелочей, комплексообразователей и органическими растворителями [72].

Известные примеры использования ионитов для концентрирования, фракционирования и аналитического определения следов органических веществ из природных вод относятся главным образом к методикам определения отдельных групп соединений: аминокислот, жирных кислот, сахаров. Так, иониты применяются для концентрирования и обессоливания при выделении аминокислот из природных вод. Для пресных вод описано концентрирование на катионите КУ-2 в Н-форме [108] с последующим элюированием 2 н. раствором гидроокиси аммония и спектрофотометрическим окончанием.

Для минерализованных вод концентрирование проводят в два этапа. Пробу воды упаривают в вакууме до сухого остатка, отделяют от основной массы минеральных солей путем экстракции 80%-ным спиртом (рН 1), удаляют выпариванием спирт, остаток растворяют в воде и пропускают через раствор катионита для выделения аминокислот селективной элюацией 2н NH_4OH [39]. Описано также использование хелатирующих смол для выделения аминокислот из морских вод, работающих на принципе обмена лигандов [198].

Полезные данные о сорбции гуминовых веществ, фенолов ионитами получены в ряде работ технологического профиля. Так,

на примере сорбции гуминовых кислот показано, что на обычного типа микropористых анионитах (IRA-904, А-1020) сорбция практически необратима: при регенерации возвращается < 10%. Более подходящи макропористые слабо- и среднеосновные аниониты (дуалиты А-6 и А-7) [151]. Г. Н. Грановская (1964 г.) исследовала макропористый сорбент ИА-1 и показала, что сорбция определяется молекулярным механизмом. Наибольшая сорбционная емкость достигается ионообменником ИА-1 в хлоридной форме при снижении рН раствора. Интенсивно также проводятся исследования по сорбции фенолов из сточных вод. Известно, что фенол сорбируется на сульфифенольных смолах в Н-форме. Сильноосновные аниониты в сульфатной форме селективны к ди- и триоксibenзолам. Аниониты на основе винилпиридинов избирательны к фенолу, но образуются настолько прочные соединения, что они не разрушаются 10—20%-ными растворами щелочей [115].

В аналитических целях известно использование ионитов в оксидиметрических методиках определения гуминовых кислот для их сорбции из растворов [183]. Н. К. Семеновой предложен метод концентрирования и количественного определения гумусовых кислот и железа в природных водах, основанный на использовании целлюлозоанионитов [112].

Хроматографические методы фракционирования и анализа

Хроматографический метод разделения смесей веществ был предложен М. И. Цветом. Хроматографические методы играют огромную роль в анализе органических соединений. Существует множество вариантов хроматографических методов. Общим для них является принцип разделения, которое осуществляется за счет различного распределения веществ между двумя фазами, одна из которых с большой поверхностью неподвижна, а вторая фильтруется через нее. В зависимости от агрегатного состояния фаз методы хроматографии делят на 4 группы: 1) жидкостно-адсорбционная, 2) газо-адсорбционная хроматография (неподвижная фаза — твердая, подвижная — жидкость или газ); 3) жидкостная и 4) газо-жидкостная распределительные хроматографии (неподвижная фаза — жидкость, подвижная фаза — жидкость или газ).

В каждой группе в зависимости от оформления процесса возможны разные варианты. Например, жидкостно-адсорбционная хроматография может осуществляться в колоночном, тонкослойном вариантах, жидкостная распределительная — в колоночном, бумажном, тонкослойном вариантах и т. д.

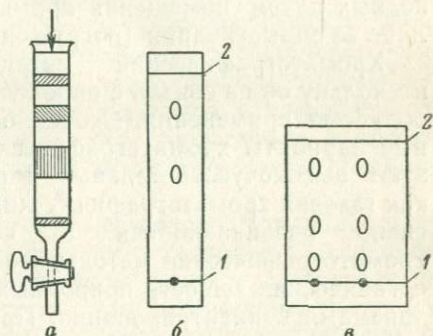
При хроматографическом разделении анализируемая смесь компонентов наносится на верх хроматографической колонки,

либо на конец бумажной полосы или на край стеклянной пластинки, покрытой тонким слоем (0,1—0,25 мм) сорбента (рис. 4). Затем, в зависимости от методики проведения эксперимента проводят хроматографирование: а) проявительным, б) фронтальным или в) вытеснительным методом. Такая классификация по агрегатному состоянию фаз (4 группы) и по методике проведения эксперимента (3 вида) является в настоящее время общепринятой.

При проявительном способе, который широко применяется для аналитического разделения, смесь веществ наносится в свободном виде или в небольшом объеме растворителя. Затем

Рис. 4. Варианты хроматографических методов.

а — хроматография на колонках; б — бумажная хроматография; в — тонкослойная хроматография. 1 — линия старта; 2 — фронт растворителя



через хроматографическую колонку (полоску, пластинку) непрерывно пропускается растворитель. Метод позволяет проводить полное разделение смесей. Компоненты выходят из колонки, разделенные зонами чистого растворителя.

При работе по фронтальному методу анализируемая смесь непрерывно пропускается через хроматографическую колонку. В аналитических целях фронтальный вариант применяется гораздо реже проявительного, так как при фронтальной хроматографии может быть выделен только один из компонентов смеси, остальные не разделяются. Однако именно фронтальный вариант хроматографического метода с успехом применяется для концентрирования органических веществ (неорганических микрокомпонентов) из водных растворов.

При работе по вытеснительному методу хроматографическую колонку промывают сначала чистым растворителем, вводят смесь анализируемых веществ и промывают колонку раствором вещества-вытеснителя, которое сорбируется (растворяется) сильнее каждого из компонентов анализируемой смеси. При этом анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и разделяется на зоны, каждая из которых соответствует одному компоненту. Недостаток метода в том, что зоны компонентов не разделены зоной чистого растворителя, как в проявительном методе, поэтому всегда имеет место некоторое наложение зоны одного вещества на зону другого.

Ход разделения при хроматографировании на колонках регистрируют по химическим или физическим свойствам фильтрата. Индивидуальность отбираемых фракций контролируют, например, по цветным реакциям, колориметрически, титрованием, при помощи спектрофотометрии в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях, по коэффициенту преломления и т. п.

В бумажном или тонкослойном вариантах пятна регистрируют при освещении ультрафиолетовой лампой, если анализируемые вещества обнаруживают флуоресценцию или адсорбцию. Наиболее распространенный способ обнаружения бесцветных веществ — получение окрашенных или флуоресцирующих производных путем помещения хроматограммы в пары проявителя либо ее обрызгивания (погружения) раствором проявителя.

Хроматографический метод считается универсальным, поскольку он не связан с определенным механизмом сорбции или областью применения. Особенно эффективны автоматизированные варианты хроматографических методов, в которых используют высокочувствительные детектирующие устройства, такие как газовая хроматография*, жидкостная хроматография, интенсивно развивающаяся в последнее время. Различные хроматографические методы все шире привлекаются к анализу органических веществ природных вод в сочетании с различными приемами концентрирования. При этом приемы концентрирования также часто служат разновидностями хроматографических методов.

Удобным и быстрым методом идентификации смесей веществ является метод тонкослойной хроматографии, который легко осуществим в любой лаборатории, так как не требует специального оборудования. Тонкослойная хроматография — один из вариантов жидкостной адсорбционной или жидкостной распределительной хроматографии. Осуществляется обычно по проявительной методике. В сочетании с чувствительными реакциями обнаружения этот вариант весьма полезен при исследовании органических компонентов вод. Тонкослойная хроматография применялась для идентификации фенолов в природных водах [47; 152], углеводов [110; 174], канцерогенных веществ [173], нафтеновых кислот [46]. Детальное описание метода можно найти в специальных руководствах [138].

Особенно перспективно использование инструментальных методов хроматографии, в первую очередь газовой хроматографии, которая позволяет за короткое время, измеряемое лишь несколькими минутами, проводить качественный и количественный анализ многокомпонентных смесей, при этом можно определять следы веществ с содержанием до $10^{-5}\%$ и менее. В газовой хроматографии разделению подвергаются вещества, предва-

* Под термином газовая хроматография объединяют газо-адсорбционную и газо-жидкостную хроматографию.

рительно переведенные в парообразное состояние. С помощью этого метода анализируются газы и разнообразные органические соединения, которые могут быть переведены в парообразное состояние в условиях хроматографирования, т. е. имеют достаточное давление пара (0,13—101 кПа) при температуре колонки $-70 \div +400^\circ\text{C}$. При условии, что предварительно был осуществлен пиролиз, с помощью газовой хроматографии могут анализироваться и полимерные материалы.

Наиболее широко используют для анализа органических веществ вариант газо-жидкостной хроматографии. Неподвижной фазой служит пленка жидкого в условиях анализа вещества, которое нанесено на инертный носитель, загруженный в хроматографическую колонку. Подвижная фаза — газ (азот, аргон, водород). Анализируемая смесь подается в парообразном состоянии на колонку, непрерывно продуваемую газом-носителем. Разделение происходит за счет различия в температурах кипения анализируемых веществ и растворимости их в неподвижной фазе. Разделенные вещества автоматически регистрируются на выходе из колонки.

Чувствительность газохроматографического анализа определяется в первую очередь принципами регистрации. Для анализа следовых количеств органических веществ применяются преимущественно универсальные пламенно-ионизационные детекторы (ПИД). С их помощью удается обнаружить следы веществ в концентрациях до $10^{-5} - 10^{-6}\%$. Высокой чувствительностью обладают детекторы электронного захвата, которые позволяют обнаруживать некоторые вещества в количествах до $10^{-12} - 10^{-13}$ г. Детекторы электронного захвата являются селективными и чувствительны только к определенным соединениям, содержащим галоиды, азот, фосфор и другие элементы, и не чувствительны к углеводородам, спиртам, кетонам и др.

Газовой хроматографии посвящены десятки монографий. Краткое изложение основных принципов с подробным освещением практических вопросов, техники работы содержат книги М. Шинглыра [148], Т. Мак-Нейра и Э. Бонелли [74]. Доступность хроматографической аппаратуры и простота ее обслуживания делают метод газовой хроматографии мощным средством аналитической химии. Примеры ее использования для исследования природных органических компонентов вод свидетельствуют о больших перспективах метода для решения различных теоретических и прикладных задач гидрогеологии, гидрогеохимии.

В частности, газовая хроматография все более широко применяется для анализа органических загрязнений природных вод.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ВХОДЯЩИХ В ИХ СОСТАВ

Важнейшей характеристикой подземных вод является общее содержание водорастворенных органических веществ и таких отдельных элементов, входящих в органические соединения, как углерод ($C_{орг}$), азот ($N_{орг}$), фосфор ($P_{орг}$).

Для решения многих практических и теоретических вопросов гидрогеохимии большой интерес представляют сведения об общем содержании органических веществ в подземных водах.

Для оценки общего содержания органических веществ в природных водах наиболее широко используются методы определения окисляемости [2; 48; 129]. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемости: перманганатную и бихроматную. Окисляемость выражают в миллиграммах кислорода, эквивалентного количеству расходуемого окислителя.

Результаты определения общего содержания водорастворенных органических веществ методами окисляемости носят условный характер вследствие недоокисления трудноокисляемых соединений, потери легколетучих органических компонентов и окисления некоторых неорганических веществ. Наиболее полное окисление достигается бихромат-ионом в сернокислой среде. По величине бихроматной окисляемости можно приблизительно рассчитать содержание органического углерода ($C_{орг}$) в подземных водах (2):

$$C_{орг} \text{ мг/л} = \frac{a \cdot 12}{32},$$

где a — бихроматная окисляемость, мгО/л.

При оценке качества питьевой воды количество органических веществ определяют большей частью окислением перманганатом калия в сернокислой среде.

О содержании органических веществ в природных, а также в подземных водах более достоверно можно судить по данным определения в них органического углерода ($C_{орг}$), который составляет примерно 50% массы органического вещества. Разработано значительное количество различных методов определения углерода водорастворенных органических веществ, основанных на окислении органических веществ до CO_2 и определении последней различными способами. Однако несмотря на это, унифицированные методы определения общего содержания органических веществ в подземных водах отсутствуют. Это объясняется низкими концентрациями водорастворенных органических веществ и разнообразием минерального состава природных и особенно подземных вод.

Общим недостатком многих методов является то, что определяется углерод не всей суммы растворенных в воде органических веществ, а только некоторой ее части, обладающей определенными физико-химическими свойствами (летучесть, основность и т. д.). Так, например, в методах сухого сжигания в плаве селитры [40] или пиролитического разложения [70] предусматривается подготовка проб воды путем выпаривания в слабокислой среде (для разрушения гидрокарбонатов). Это неизбежно приводит к потере летучих органических веществ.

Необходимость учета легколетучих органических компонентов заставила исследователей разработать методы анализа органических веществ без предварительного выпаривания пробы. Впервые такой метод определения общего содержания органического углерода был разработан во ВСЕГИНГЕО Е. Л. Быковой и др. [15] и назван ими в память инициатора изучения органических веществ в подземных водах «методом проф. М. Е. Альтовского». По этому методу предусматривается раздельное определение углерода летучих и нелетучих органических веществ. Общее содержание органического углерода выражается суммой органического углерода летучих с водяным паром нейтральных и основных органических веществ ($C_{орг.л}$), углерода нелетучих органических соединений ($C_{орг.нел}$) и углерода летучих органических кислот ($C_{орг.к}$). Преимущество этого метода состоит в том, что для решения многих гидрохимических вопросов данные по отдельным группам органических веществ могут представлять более существенный интерес, чем сведения только о валовом содержании $C_{орг}$.

Определение углерода летучих органических веществ по указанному методу основано на медленном испарении воды при рН 9—10 и окислении летучих с водяным паром нейтральных и основных органических веществ. Окисление проводят в токе кислорода при температуре 900—1000° над платиновым катализатором. Данный метод принципиально отличается от всех других методов тем, что в процессе анализа карбонаты не разрушаются, а наоборот, растворенная в воде CO_2 и гидрокарбонаты переводятся подщелачиванием в карбонаты. Это предотвращает разрушение гидрокарбонатов до CO_2 в процессе испарения пробы [16].

Количество углерода нелетучих органических веществ устанавливается сухим сжиганием сухого остатка пробы, получаемого после определения в воде летучих органических веществ. Карбонаты в остатке при этом предварительно разрушаются подкислением серной кислотой. Летучие органические кислоты определяются из отдельной пробы методом перегонки с паром [23] или методом газо-жидкостной хроматографии [78].

Следует отметить метод А. Г. Бакулиной и Б. А. Скопинцева [7], предусматривающий суммарное определение углерода неорганического и органического из одной пробы воды. По разности

между суммарным содержанием углерода и неорганического, содержание которого определяют отдельно, вычисляется валовое количество углерода водорастворенных органических веществ. Основное достоинство этого метода — полнота окисления органических веществ и отсутствие потерь легколетучих компонентов. Этот метод может быть рекомендован для анализа маломинерализованных вод. Для минерализованных подземных вод, где содержание минерального углерода несоизмеримо выше содержания органического, возрастает ошибка определения $C_{орг}$ и применение данного метода становится нецелесообразным.

К анализу органических веществ маломинерализованных вод может быть применен метод фотохимического окисления [122] путем облучения пробы воды мощным источником ультрафиолетового света. Фотохимическое окисление водорастворенных органических веществ, по-видимому, является наиболее перспективным способом минерализации органического углерода.

К методам определения органического углерода непосредственно из воды без предварительного упаривания относится метод «мокрого сожжения», разработанный в Институте геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ) и основанный на окислении органических веществ хромовой кислотой в кипящей 80%-ной серной кислоте [66]. Образующаяся при окислении двуокись углерода поглощается 0,1 н. раствором едкого натра и определяется титриметрически.

Одним из основных недостатков данного метода является то, что ряд веществ в данных условиях окисляется до CO , или в результате кислотного гидролиза образуются легколетучие соединения [126]. Это не обеспечивает полноты окисления всех водорастворенных органических веществ до CO_2 . Этот недостаток «мокрого сожжения» был устранен при разработке во ВСЕГИНГЕО В. К. Кирюхиным и А. А. Смирновой нового метода определения валового содержания $C_{орг}$ дополнительным дожиганием, которое осуществляется пропуском продуктов «мокрого» окисления в токе кислорода через накалившую кварцевую трубку с катализатором. В другом варианте метода в качестве окислительной смеси предложен раствор хромового ангидрида в концентрированной фосфорной кислоте. Замена серной кислоты на фосфорную позволила снизить поправку на реактивы, обеспечить большую безопасность в работе и повысить воспроизводимость результатов. Для полноты окисления в качестве катализатора применены окись ртути и сульфат серебра.

Все эти методы применимы к анализу подземных вод любой минерализации. Относительная ошибка определения составляет менее 10%.

Окисляемость

Перманганатная окисляемость (по Кубелю)

Метод основан на окислении органических веществ, присутствующих в пробе воды, перманганатом калия в сернистой среде при кипячении. Метод применим к водам, содержание хлоридов в которых не превышает 300 мг/л. Если содержание хлоридов превышает допустимую норму, то пробу воды необходимо соответственно разбавить дистиллированной водой. Железо (II), сероводород, сульфиды и нитриты также окисляются перманганатом калия и их следует определять отдельно. Содержание неорганических восстановителей, пересчитанное на окисляемость (мг О/л) вычитают из найденной величины окисляемости пробы: 1 мг H_2S соответствует 0,47 мг О; 1 мг NO_2^- — 0,35 мг О; 1 мг Fe^{2+} — 0,14 мг О.

Необходимую поправку на окисляемость этими восстановителями можно также установить путем предварительного титрования исследуемой воды раствором перманганата калия в кислой среде на холоде.

Реактивы

Кислота серная, разбавленная. 1 объем концентрированной H_2SO_4 ч. д. а. прибавляют при перемешивании к 2 объемам дистиллированной воды. К полученному раствору при температуре 40°C добавляют 0,01 н. раствор перманганата калия до слабо-розовой окраски.

Кислота щавелевая, 0,01 н. раствор. 0,1 моля $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (фиксанал) в H_2SO_4 (1 : 15).

Калий перманганат, 0,1 н. раствор. Растворяют 0,1 моля KMnO_4 (фиксанал) в 1 л дистиллированной воды. Раствор сохраняют в темной склянке, его можно применять спустя 15—20 дней после приготовления.

Калий перманганат, 0,01 н. раствор. 100 мл 0,1 н. раствора KMnO_4 в мерной колбе доводят дистиллированной водой до 1 л. Через несколько дней устанавливают нормальность этого раствора. Для этого в коническую колбу наливают 100 мл бидистиллированной воды, прибавляют 10 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и 5 мл H_2SO_4 (1 : 2). Смесь нагревают до кипения и титруют 0,01 н. раствором KMnO_4 . Поправка рассчитывается по формуле $k = \frac{10}{n}$, где n — количество раствора перманганата калия (в мл), пошедшего на титрование 10,0 мл 0,01 н. щавелевой кислоты. Если поправка отличается от 1 более чем на $\pm 0,05$, раствор перманганата соответственно разбавляют дистиллированной водой или концентрируют путем добавления 0,1 н. раствора.

Ход анализа

В коническую колбу на 250 мл вносят 100 мл пробы, 5 мл H_2SO_4 (1 : 2) и 20 мл 0,01 н. раствора перманганата калия. Смесь перемешивают и ставят в кипящую водяную баню. Колбу сверху накрывают чистым часовым стеклом. Смесь доводят до кипения и кипятят точно 10 мин. К горячему раствору прибавляют 20 мл 0,01 н. раствора щавелевой кислоты и обесцвеченную горячую смесь титруют 0,01 н. раствором перманганата калия до слабо-розового окрашивания. Если раствор при нагревании на водяной бане обесцветится или побуреет, необходимо определение повторить с разбавленной пробой. Определение повторяют и тогда, когда перманганата расходуется более 60% добавленного количества. Для установления поправки на разбавляющую дистиллированную воду необходимо определить ее окисляемость так же, как и анализируемой пробы.

Окисляемость по Кубелю (X) в мгО/л вычисляется по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) k \cdot 80}{V_3},$$

где V_1 — объем 0,01 н. раствора перманганата калия, израсходованного на титрование пробы, мл; V_2 — объем 0,01 н. раствора перманганата калия, израсходованного на титрование холостой пробы, k — поправочный коэффициент; V_3 — объем пробы, взятой для анализа.

Бихроматная окисляемость

Метод основан на окислении органических веществ бихроматом при кипячении в присутствии серной кислоты, составляющей 50% общей смеси. Избыток бихромата определяют титрованием раствором соли Мора. Мешающее влияние хлорид-ионов устраняют прибавлением сульфатов серебра и ртути (II). Поправка на окисление неорганических восстановителей устанавливается путем титрования 20 мл исследуемой воды 0,01 н. раствором перманганата калия в слабокислой среде на холоде.

Реактивы

Кислота серная, х.ч., концентрированная, прокипяченная.

Кислота серная (1 : 1).

Калий бихромат, 0,25 н. раствор.

Калий бихромат 0,025 н. раствор.

Ртуть серноокислая, х.ч.

Серебро серноокислое, х.ч.

Соль Мора, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,25 н. раствор.

Соль Мора, 0,025 н. раствор.

N-фенилантраниловая кислота, раствор. 0,25 г реактива растворяют в 12 мл 0,1 н. раствора NaOH и разбавляют дистиллированной водой до 250 мл.

Ферроин, раствор. 1,485 г моногидрата 1,10 фенол трилина и 0,695 х. ч. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Бидистиллированная вода.

Ход анализа

В круглодонную колбу приливают 20,0 мл исследуемой воды, 10 мл 0,25 н. раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,4 г HgSO_4 , 0,4 г Ag_2SO_4 и помещают капилляры или стеклянные шарики. При содержании хлорид-ионов более 1 г/л следует прибавить HgSO_4 из расчета 0,1 г HgSO_4 на 10 мг хлор-иона в объеме анализируемой пробы. К смеси при перемешивании осторожно приливают 30 мл концентрированной серной кислоты, после чего в колбу вставляют пришлифованный обратный холодильник и смесь кипятят 2 ч. После охлаждения и отсоединения холодильника в колбу приливают 100 мл дистиллированной воды. Смесь снова охлаждают, прибавляют 2—3 капли раствора ферроина или 5 капель раствора *N*-фенилантраниловой кислоты и титруют избыток бихромата 0,25 н. раствором соли Мора до изменения окраски индикатора.

Если бихроматная окисляемость воды меньше 50 мгО/л, то следует применять 0,025 н. раствора бихромата и соли Мора.

Таким же путем проводят холостой опыт с 20 мл дистиллированной воды. Бихроматную окисляемость (в мгО/л) определяют по формуле

$$X = \frac{2000 (V_1 - V_2) \cdot k}{V_3},$$

где V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованной на холостой опыт, мл; V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованной на титрование пробы, мл; k — поправочный коэффициент для приведения концентрации раствора соли Мора к точно 0,25 н.; V_3 — объем пробы воды, взятой для определения, мл.

Органический углерод ($\text{C}_{\text{орг}}$)

Ниже изложен ряд методов определения $\text{C}_{\text{орг}}$ в подземных водах: метод А. Г. Бакулиной и Б. А. Скопинцева [7], метод фотохимического окисления [122], двухступенчатый метод сухого сжигания М. Е. Альтовского и метод «мокрого сжигания» фосфорно-хромовой смесью.

Анализы любым рекомендуемым методом можно проводить на одной установке, заменяя реакционный (испарительный) сосуд и условия окисления.

Описание прибора. Прибор для определения органического углерода в подземных водах состоит из трех основных частей: 1) системы очистки кислорода (воздуха) от возможных углеродсодержащих загрязнений, 2) прибора для минерализации органического углерода, состоящего из реакционного, или

испарительного, сосуда, обогреваемой кварцевой трубкой с катализатором и системы очистки газообразных продуктов окисления.

На рис. 5 изображена схема установки, которая может быть применена в любом рекомендуемом методе. Подача кислорода в прибор осуществляется с помощью газометра 1, который предварительно наполняют из кислородного баллона. Для этого газометр отсоединяют от прибора, наполняют полностью дистиллированной водой. Верхний кран газометра соединяют резиновым шлангом с редуктором кислородного баллона. Затем открывают

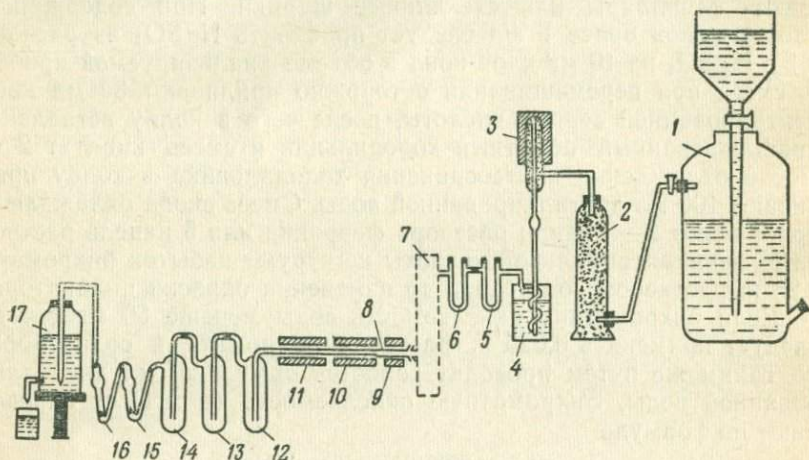


Рис. 5. Прибор для определения содержания органического углерода.

1 — газометр; 2 — склянка с сухим поглотителем влаги и двуокиси углерода; 3 и 4 — прибор для сжигания органических примесей в кислороде (воздухе); 5, 6 — V-образные трубки; 7 — реакционный сосуд; 8 — кварцевая трубка для дожигания продуктов неполного окисления органических веществ; 9—11 — электрические трубчатые печи; 12 — поглотитель для конденсирующихся паров воды с концентрированной серной кислотой; 13 — поглотитель с раствором перманганата в серной кислоте; 14 — поглотитель с раствором сульфата серебра; 15 и 16 — поглотители Ридберга для углекислоты; 17 — аспиратор

верхний кран газометра, при закрытом кране на колоколе, и, сливая через нижнее отверстие воду, наполняют на $\frac{4}{5}$ газометр кислородом. Закрыв нижнее сливное отверстие резиновой пробкой, газометр соединяют с системой очистки. Для регулировки скорости подачи кислорода в систему служит винтовой зажим, который устанавливают на соединительном резиновом шланге между газометром и осушительной склянкой 2. Склянка 2, наполненная на $\frac{1}{4}$ аскаритом и на $\frac{3}{4}$ прокаленным хлористым кальцием, служит для очистки кислорода от влаги и CO_2 . Для сжигания находящихся в кислороде органических веществ служит наполненная окисью меди кварцевая трубка 3, обогреваемая трубчатой печью до температуры 800°C . Верхнюю часть кварцевой трубки запаивают, а нижнюю, представляющую собой змеевиковый холодильник 4, погружают в стакан с холодной водой. Образующиеся при сжигании органических загрязнений

кислорода углекислота и вода поглощаются в V-образных трубках 5 и 6, заполненных аскаритом и ангидроном. Первое колено трубки 5 по ходу движения кислорода заполняется ангидроном, второе аскаритом, а у трубки 6 — наоборот. Очищенный кислород поступает в реакционный (испарительный) сосуд 7. (На рис. 5 он изображен пунктиром, так как в каждом методе имеет свои особенности и будет подробно рассмотрен при описании отдельных методик). Реакционный сосуд в зависимости от применяемого метода выполняет различные функции: в некоторых методах он служит только для испарения пробы воды, в других случаях в нем кроме испарения воды проводится окисление органических веществ до двуокиси углерода.

Реакционный (испарительный) сосуд на шлифе соединяется с кварцевой трубкой 8 длиной 62—65 см. Правый конец трубки длиной 17—18 см расширен и имеет внутренний диаметр 17 мм, диаметр остальной части составляет 12 мм. Трубка обогревается тремя электрическими трубчатыми печами 9, 10, 11. С помощью автотрансформаторов в зоне печи 9 поддерживается температура 750°С, печи 10 — 900°С и печи 11 — 800°С. В кварцевую трубку 8 в зоне обогрева трубчатой печью 10 помещают платиновую спираль длиной 2—3 см (~ 4 г), в зоне печи 11 — серебряная спираль длиной 20—25 см, которая служит для улавливания хлор-иона и является началом системы очистки образующейся в результате окисления органических веществ двуокиси углерода. Система очистки состоит из вертикальных поглотителей объемом 50 мл, заполненных на $\frac{3}{4}$ промывной жидкостью. Поглотитель 12 с концентрированной серной кислотой предназначен для улавливания паров воды и примесей щелочного характера (NH_3). Обычно этот поглотитель погружают в стакан с холодной водой. Раствор перманганата калия в концентрированной серной кислоте (поглотитель 13) служит для поглощения окислов азота. С помощью одного или двух поглотителей (14) с подкисленным серной кислотой насыщенным раствором Ag_2SO_4 производят окончательную очистку углекислоты от хлор-иона и эти поглотители служат контролем всей системы очистки. Для поглощения углекислоты предназначены два микропоглотителя Ридберга 15 и 16 с 0,05 н. раствором гидроксида бария — по 2 мл.

Скорость подачи кислорода в систему определяют с помощью измерения объема воды, вытекающей из аспиратора 17. Все части установки, за исключением реакционного сосуда 7 с кварцевой 8, соединяют с помощью каучуковой трубки, которую предварительно прокипятят в дистиллированной воде.

Проверка прибора на герметичность. До начала анализа собранный прибор при нагретых печах должен быть проверен на герметичность. Для этого оба крана газометра должны быть открыты, а краны аспиратора закрыты. Систему следует считать герметичной при сохранении постоянного уровня в колоколе газометра в течение 10 мин.

Очистка прибора. После сбора установки или длительной остановки прибора производят его очистку. Для этой цели через прибор при нагретых трубчатых печах продувают при скорости 10 мл/мин в течение 30 мин кислород. Для контроля чистоты прибора при той же скорости подачи кислорода в микропоглотители 15, 16 (см. рис. 5) вводятся из микробюретки по 2 мл 0,05 н. раствора Ва(ОН)₂. Прибор продувают в течение 15 мин и считают чистым при отсутствии СО₂ в микропоглотителях 15 и 16, что устанавливается титрованием 0,02 н. раствором НСl.

Метод А. Г. Бакулиной — Б. А. Скопинцева [7]

Метод основан на суммарном определении органического и неорганического углерода путем сухого сжигания без предварительного упаривания пробы. Проба воды упаривается в ходе

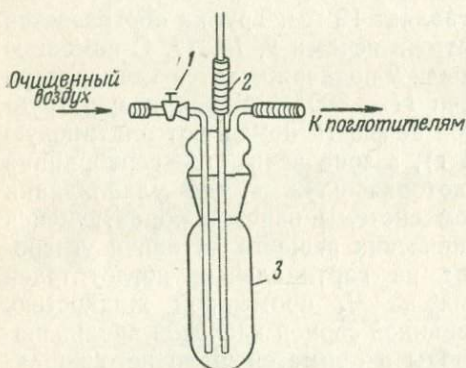


Рис. 6. Прибор для определения неорганического углерода.

1 — кран; 2 — микропилетка; 3 — пробирка со шлифом

анализа в полузамкнутой системе досуха. Образующаяся смесь паров воды, двуокси углерода и летучих органических веществ при постоянном токе кислорода, проходит через нагретую кварцевую трубку с катализатором для сжигания органических веществ. Для окисления органических веществ сухого остатка сосуд, из которого производится испарение, нагревают пламенем газовой горелки или электропечью. Образующийся углекислый газ после очистки от хлоридов, окислов азота и серы поглощается раствором гидроксида бария и определяется титрометрически. Отдельно устанавливают содержание в воде неорганического углерода. По разности между первым и вторым определениями находят валовое содержание органического углерода в водах. Данный метод наиболее применим к слабоминерализованным водам, в которых содержание неорганического углерода соизмеримо с содержанием органических веществ. При этом наибольшее отклонение результатов от среднего не превышает $\pm 10\%$.

Аппаратура

Прибор для определения содержания органического углерода (см. рис. 5).

Прибор для определения содержания неорганического углерода (рис. 6).

Реактивы

Кислота серная, 0,05 н. раствор.

Кислота соляная, 0,01 н. раствор.

Аскарит.

Барий гидроокись, 0,02 н. раствор. Нормальность устанавливается по 0,01 н. раствору HCl в присутствии фенолфталеина.

Калий бихромат, х.ч.

Медь окись, проволоочная.

Серебро сернокислое, х.ч.

Платина, в виде проволоки или фольги.

Кальций хлористый безводный.

Ангидрон.

Фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Метилловый красный, 0,02%-ный спиртовой раствор.

Кислород в баллоне.

Ход анализа

Определение суммарного содержания углерода

На место реакционного сосуда 7 (см. рис. 5) установки для определения $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах подсоединяют испарительный сосуд (рис. 7). Под током кислорода в чистые сухие поглотители 15, 16 (см. рис. 5) вносят по 2,00 мл 0,02 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, а в испарительный сосуд 1 через его вертикальную трубку (см. рис. 7) от 2,00 до 7,00 мл исследуемой воды. Объем пробы воды для анализа определяется крайними пределами содержания суммарного углерода в пробе: от 10 до 200 мкг. С помощью микропипетки (см. рис. 6) в пробу воды вводят 0,05 н. раствор H_2SO_4 в количестве, эквивалентном щелочности определенной отдельно во взятом объеме воды. Затем включают вертикальную трубчатую печь 3 (см. рис. 7) и осторожно в течение 1,5 ч при температуре печи 150—200° испаряют пробу воды. После окончания упаривания температуру печи повышают до 700° и в течение 10 мин под током очищенного кислорода проводят сжигание органических веществ. Затем всю систему 30 мин продувают кислородом для удаления CO_2 . Избыток гидроокиси бария в поглотителях 15, 16 оттитровывают 0,01 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Вычисление

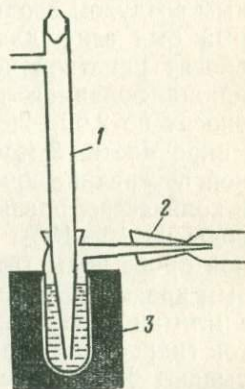


Рис. 7. Прибор для определения суммарного содержания углерода в подземных водах методом сухого сжигания.

1 — испарительный сосуд;
2 — шлиф к кварцевой трубке;
3 — вертикальная трубчатая электропечь.

результатов определения суммарного углерода производится по формуле

$$X_{\text{орг}} = \frac{H (V_1 - V_2) \cdot 6 \cdot 1000}{V_3} \text{ мг/л,}$$

где H — нормальность раствора HCl ; V_1 — объем раствора HCl , пошедшего на титрование раствора холостого опыта, мл; V_2 — объем раствора HCl , пошедшего на титрование избытка раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в поглотителях 15, 16, мл; V_3 — объем воды, взятой для определения, мл; 6 — эквивалентная масса углерода.

Определение неорганического углерода

Для определения неорганического углерода используют прибор, показанный на рис. 6. В сосуд 3 после его продувки очищенным воздухом вводится исследуемая вода в том же объеме, который был взят для определения суммарного углерода. Воду вносят пипеткой через горловину сосуда, из которого вынута шлифованная крышка. В поглотители 15, 16 (см. рис. 5) вносят по 2,00—2,50 мл 0,02 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. С помощью микропипетки 2 (см. рис. 6), которая соединена с трубкой, впаянной посередине крышки сосуда, вводят 0,05 н. раствор H_2SO_4 в количестве, превышающем щелочность воды во взятом объеме воды на 10—15%. Определение щелочности проводят в отдельной пробе воды титрованием 0,05 н. раствором H_2SO_4 с метиловым красным. Затем через сосуд 3 в течение 40 мин со скоростью 7 мл/мин пропускают очищенный воздух. После продувки избыток гидроокиси бария в поглотителях 15, 16 (см. рис. 5) оттитровывают 0,01 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Вычисление результатов определения неорганического углерода проводят по той же формуле, которая приведена выше для расчета суммарного углерода.

Фотохимический метод определения органического углерода

Метод основан на фотохимическом окислении сложной смеси водорастворенных органических веществ при интенсивном ультрафиолетовом облучении. Для ускорения процесса фотолиза в качестве сенсibilизатора применяется металлическая ртуть. Окисление производится в кварцевой фотохимической кювете, продукты окисления: двуокись углерода, моноокись углерода и летучие органические вещества уносятся током очищенного воздуха из кюветы и окисляются в кварцевой трубке над окисью меди при температуре 700° до CO_2 . Углекислый газ поглощается раствором гидроокиси бария, избыток которого оттитровывается соляной кислотой.

Аппаратура

Прибор для определения содержания органического углерода (см. рис. 5).

Кварцевая кювета для фотохимического окисления (рис. 8).

Реактивы

Кислота серная (1:1) х.ч.

Кислота соляная, 0,02 н. раствор.

Барий гидроокись, 0,05 н. раствор.

Аскарит.

Медь окись, х.ч., прокаленная при 800°С.

Кальций хлористый, безводный, х.ч.

Силикагель.

Калий бихромат, х.ч.

Посеребренная пемза.

Серебро серноокисное, х.ч., насыщенный раствор, подкисленный серной кислотой по метилоранжу до розовой окраски.

Фенолфталеин, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Ход анализа

В качестве реакционного сосуда 7 в схему установки определения $C_{орг}$ в воде (см. рис. 5) присоединяют кварцевую кювету с обратным холодильником (см. рис. 8). Параллельно кювете на расстоянии 0,5—1 см расположена ртутная лампа ПРК-7, которая облучает и обогревает исследуемую воду до кипения. На дно кварцевой кюветы помещают каплю ртути. Для поглощения галогенов и окислов серы в кварцевую трубку 8 (см. рис. 5) вместо серебряной спирали рекомендуется помещать посеребренную пемзу.

30 мл исследуемой воды, подкисленной по индикаторной бумажке серной кислотой (1:1) до pH 1—2, помещают в кварцевую кювету и в течение 10 мин продувают током воздуха или кислорода. При этом исследуемая проба воды очищается от растворенного CO_2 и карбонатов. Затем в чистые микропоглотители 15, 16 (см. рис. 5) вводят по 2 мл 0,05 н. раствора $Ba(OH)_2$, включают ртутную лампу и пропускают через прибор воздух или кислород со скоростью 4—5 мл/мин. Окисление продолжается в течение 1 ч. После этого избыток гидроокиси бария в поглотителях оттитровывают 0,02 н. раствором HCl в присутствии фенолфталеина. Одновременно проводят глухой опыт.

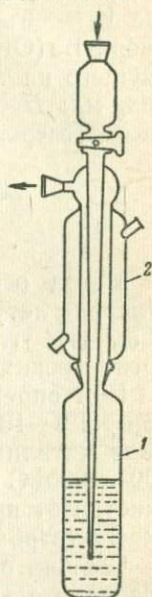


Рис. 8. Прибор для фотохимического окисления водорастворенных органических веществ. 1 — фотохимическая кварцевая кювета; 2 — обратный холодильник.

Количество органического углерода X (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 6 \cdot 1000}{30},$$

где V_1 — объем раствора HCl , пошедшего на титрование раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ холостого опыта, мл; V_2 — объем раствора HCl , идущего на титрование избытка гидроокиси бария в поглотителях, мл; H — нормальность раствора HCl ; 6 — эквивалентная масса углерода.

Двухступенчатый метод сухого сжигания (метод М. Е. Альтовского)

Метод основан на раздельном определении органического углерода летучих нейтральных и основных органических веществ ($C_{\text{орг. л}}$), углерода нелетучих соединений ($C_{\text{орг. нел}}$), летучих органических кислот ($C_{\text{орг. к}}$).

При определении $C_{\text{орг. л}}$ проба воды медленно испаряется при pH 9—10 досуха и летучие органические вещества в паровой фазе каталитически окисляются кислородом при температуре 900—1000°С до CO_2 . Образующаяся двуокись углерода после очистки от примесей поглощается гидроокисью бария и определяется титриметрически.

$C_{\text{орг. нел}}$ определяют сжиганием сухого остатка пробы после предварительного разрушения карбонатов серной кислотой и удаления летучих органических кислот. Определение $C_{\text{орг. к}}$ основано на свойстве некоторых кислот перегоняться из кислых растворов с водяным паром. В дистилляте путем потенциметрического титрования раствором гидроокиси бария устанавливают общее содержание летучих органических кислот (в моль/л).

Необходимо иметь в виду, что при перегонке с водяным паром вместе с органическими кислотами из пробы, содержащей большое количество хлоридов, может отгоняться некоторое количество HCl , которое при условии постоянного значения pH подкисленной пробы зависит от минерализации пробы. В связи с этим во избежание ошибки за счет переходящей в дистиллят соляной кислоты вводят поправку, установленную опытным путем для вод различной минерализации. Точность определения в среднем составляет $\pm 10\%$.

Аппаратура

Прибор для определения содержания органического углерода (см. рис. 5).

Испарительный сосуд для определения $C_{\text{орг. л}}$ (рис. 9).

Потенциометр.

Реактивы

Кислота серная, конц., х.ч.

Кислота серная, 1 н. раствор.

Кислота соляная, 1 н. раствор.

Кислота соляная, 0,1 н. раствор.

Кислота соляная, 0,02 н. раствор.

Барий гидроксид, 0,4 н. раствор.

Барий гидроксид, 0,05 н. рас-

твор.

Барий гидроксид, 0,01 рас-

твор.

Ангидрон, х.ч.

Аскарит.

Калий марганцевокислый, рас-
твор: 0,04 г KMnO_4 в 10 мл конц. H_2SO_4 .

Кальций хлористый, х.ч., без-
водный.

Серебро серноокисное, раствор:
0,8 г Ag_2SO_4 в 100 мл конц. H_2SO_4 .

Кварцевый порошок. Кварц из-
мельчают на мельнице или в агатовой ступке.
Порошок кипятят в 50%-ной азотной кислоте
в течение 1 ч, промывают дистиллированной
водой и прокаливают в муфеле при темпера-
туре 800—900° С.

Медь окись проволоочная, х.ч.,
предварительно прокаленная в муфеле при
температуре 700° С.

Платина (спираль) массой 4 г, предварительно прокален-
ная в муфеле при температуре 800° С.

Серебро (спираль), предварительно прокаленное при
температуре 800° С. Масса спирали 4—6 г, толщина 0,5—1,0 мм.
При потемнении серебра производится его регенерация метило-
вым спиртом: промытое дистиллированной водой серебро прока-
ливается над пламенем газовой горелки, горячим (но не раска-
ленным) погружается в бюкс с метиловым спиртом и закрывает-
ся крышкой. Затем вновь прокаливается над горелкой и ставится
на 2 ч в муфель при 700—800° С.

Ход анализа

Определение углерода летучих нейтральных и основных органических веществ ($\text{C}_{\text{орг}}$)

В качестве реакционного сосуда (см. рис. 5) используется
испарительный сосуд (см. рис. 9). Он состоит из широкогорлой
колбы 2, на 25—30 мл с насадкой 1 на шлифе 4. Колба 2 обогре-
вается электрической воздушной баней 3.

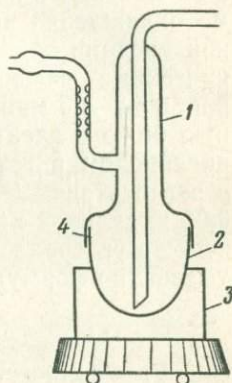


Рис. 9. Испари-
тельный сосуд для
определения $\text{C}_{\text{орг}}$.
1 — насадка; 2 — ши-
рокогорлая колба;
3 — воздушная баня;
4 — шлиф

25 мл исследуемой воды подщелачивают 0,4 н. раствором гидроокиси бария до рН 9—10* и оставляют на 2 ч в колбе с притертой пробкой. Затем в круглодонную колбу 2 (см. рис. 9) вносится 5,0 мл подготовленной пробы воды. В чистые микропоглотители 15, 16 (см. рис. 5) вводится по 2 мл 0,05 н. раствора Ва(ОН)₂ и при токе кислорода 4—5 мл/мин проба испаряется на воздушной бане. Летучие с водяным паром органические вещества сжигают в кварцевой трубке 8. Во время анализа необходимо охлаждение поглотителя 12 льдом или холодной водой для конденсации паров воды, отгоняемых из пробы с летучими органическими веществами. Оптимальное время испарения 5 мл пробы 20—25 мин. По окончании испарения пробы воды воздушную баню с электроплиткой убирают, а прибор еще продувают кислородом в течение 10 мин со скоростью 10 мл/мин. Затем в поглотителях 15, 16 оттитровывают избыток гидроокиси бария 0,02 н. соляной кислотой по фенолфталеину. Количество органического углерода (в мг/л) летучих органических веществ рассчитывают по формуле

$$X_{\text{орг. л}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 1000 \cdot 6}{V_3},$$

где V_1 — количество 0,02 н. раствора НСl, затраченного на титрование 0,05 н. раствора Ва(ОН)₂ глухого опыта, мл; V_2 — количество 0,02 н. раствора НСl, идущего на титрование избытка гидроокиси бария в обоих поглотителях, мл; H — нормальность раствора; 6 — эквивалентная масса углерода; V_3 — объем воды, взятой для анализа.

Определение углерода нелетучих органических веществ (С_{орг. нел})

По окончании определения углерода летучих органических веществ, колбу 1 (см. рис. 9) с сухим остатком пробы отделяют от насадки и к остатку для разрушения карбонатов прибавляют по каплям 0,1 н. Н₂SO₄ до рН 2—3. Затем для разрыхления пробы, увеличения контакта органических веществ с кислородом и предотвращения образования спека в процессе сожжения к подкисленной пробе добавляют очищенный порошок кварца в количестве, превосходящем объем сухой пробы не менее чем в 3 раза, после чего пробу подсушивают досуха в сушильном шкафу при температуре 60—80° С.

Подсушенную пробу хорошо перемешивают шпателем и количественно переносят в кварцевую лодочку, которую помещают непосредственно в кварцевую трубку 8 предварительно подготовленного прибора (см. рис. 5). При подготовке прибора к сожже-

* Пробы углекислых вод необходимо подщелачивать гидроокисью бария до рН 11—12.

нию нелетучих органических веществ отсоединяют насадку с круглодонной колбой (см. рис. 9), и кварцевую трубку 8 (см. рис. 5) с помощью специальной соединительной трубки (рис. 10) непосредственно соединяют с V-образным поглотителем 6 (см. рис. 5); прибор проверяется на чистоту и герметичность; в поглотителе 15, 16 приливают по 2,00 мл 0,05 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

После внесения лодочки, через прибор пропускают кислород со скоростью 4—5 мл/мин. Сжигание продолжается в течение 30—40 мин. Затем увеличивают скорость подачи кислорода до 10 мл/мин и прибор продувают в течение 10 мин. После этого оттитровывают избыток гидроокиси бария в поглотителях 15 и 16 0,2 н. раствором HCl с добавлением двух капель фенолфталеина.



Рис. 10. Соединительная трубка

По окончании анализа лодочку из трубки вынимают и после соединения новых поглотителей 15 и 16 прибор подготовлен к следующему анализу.

Количество углерода нелетучих органических веществ рассчитывают по той же формуле, что и при определении $C_{\text{орг. л.}}$

Определение углерода летучих органических кислот ($C_{\text{орг. к}}$)

Метод применим при содержании $C_{\text{орг. к}}$ в воде не менее десятков — сотен миллиграммов в 1 л.

25—50 мл исследуемой воды подкисляют 0,1 н. раствором H_2SO_4 до рН 1,2 (величина рН контролируется потенциометрически). Затем подкисленную пробу в конической колбе с обратным холодильником кипятят 3—5 мин для удаления продуктов разложения сульфидов и карбонатов (H_2S и CO_2). Пробу охлаждают до комнатной температуры и вновь проверяют рН. При необходимости добавляют еще 0,1 н. H_2SO_4 . Далее пробу переносят в круглодонную колбу Кьельдаля 2 (рис. 11) емкостью 100 мл, на стенке которой отмечается уровень пробы, и перегоняют паром из паровика 1. В течение всей отгонки с паром уровень в колбе 2 сохраняют постоянным, регулируя подогрев колбы. Перегонку прекращают, когда объем дистиллята в приемнике составит 10 : 1 по отношению к объему исходной пробы. Объем полученного отгона замеряют. 100 мл дистиллята потенциометрически оттитровывают 0,01 н. или 0,05 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ до рН 7.

При подсчете содержания органических кислот вычитается эмпирическая поправка на нейтрализацию соляной кислоты, переходящей в дистиллят в результате гидролиза солей. Поправка берется в зависимости от минерализации анализируемой воды.

Минерализация воды, г/л

Поправка в мл 0,01 н.
Ba(OH)₂

50—100
100—200
200—300

0,25
0,50
1,00

При минерализации менее 50 г/л поправка не вносится.

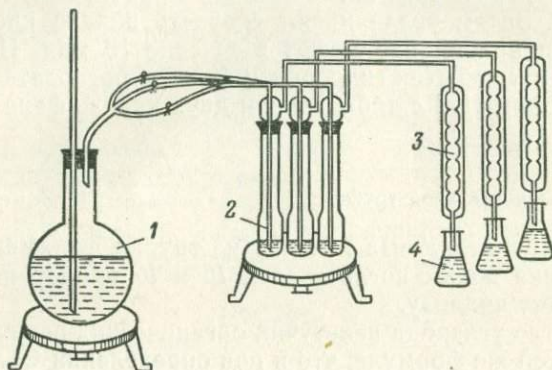


Рис. 11. Установка для определения летучих органических кислот перегонкой с паром.

1 — паровик; 2 — колбы Кельдаля; 3 — обратные холодильники; 4 — конические колбы

Содержание углерода летучих органических кислот X (в мг/л) рассчитывается исходя из того, что основную массу органических кислот в подземных водах составляет уксусная кислота:

$$X = (V_1 - V_2 - V_3) \cdot H \cdot 100 \cdot 24,$$

где V_1 — количество раствора Ba(OH)₂, пошедшего на титрование пробы, мл; V_2 — поправка на минерализацию, мл, раствора Ba(OH)₂, V_3 — поправка на холостой опыт, мл, раствора Ba(OH)₂; H — нормальность раствора Ba(OH)₂; 24 — эквивалентная масса углерода в уксусной кислоте.

Ввиду того что основную массу летучих органических кислот в подземных водах составляет уксусная кислота, количество летучих кислот пересчитывается на уксусную кислоту ($X \cdot 60$ мг/л) и на углерод летучих органических кислот ($X \cdot 24$ мг/л).

Общее содержание водорастворенных органических веществ получают суммированием содержаний $C_{орг. л.}$, $C_{орг. нел}$ и $C_{орг. к.}$

Метод «мокрого сжигания» фосфорно-хромовой смесью

Метод основан на окислении органических веществ фосфорно-хромовой смесью при нагревании с дополнительным дожиганием газообразных продуктов реакции в токе кислорода над катализатором окисью хрома. Количество органического углерода

устанавливают по содержанию CO_2 , определяемого объемным путем. Метод позволяет определять углерод органических веществ в подземных водах различной минерализации.

Аппаратура

Установка для определения $\text{C}_{\text{орг}}$ в водах (см. рис. 5).

Реакционный сосуд для «мокрого сжигания» (рис. 12).

Потенциометр.

Реактивы

Кислота серная, ос. ч., концентрированная.

Кислота соляная, 0,02 н. раствор.

Кислота фосфорная, 85%-ный раствор, ч. д. а.

Хромовый ангидрид (CrO_3), ч. д. а.

Барий гидроксид, 0,05 н. раствор.

Ангидрон, х. ч.

Аскарит.

Калий перманганат. 40 мг KMnO_4 растворяют в 10 мл конц. H_2SO_4 .

Серебро сернокислое, насыщенный раствор, подкисленный серной кислотой по метилоранжу до розового цвета.

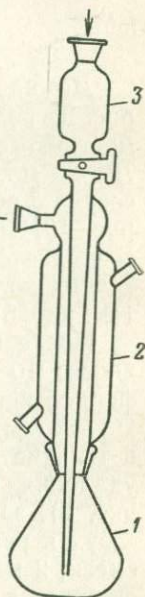


Рис. 12. Реакционный сосуд для «мокрого сжигания».

1 — реакционная колба; 2 — холодильник; 3 — мерный сосуд

Серебро сернокислое, суспензия в серной кислоте. 10 г Ag_2SO_4 растворяют в 100 мл прокипяченной концентрированной H_2SO_4 .

Кальций хлористый, х. ч., безводный.

Гидразин уксуснокислый. Гидразин-гидрат нейтрализуют ледяной уксусной кислотой до pH 6,0 (pH контролируется потенциометром).

Катализатор. Кусочки реактивной пемзы размером 2—3 мм промывают кипящей 7 н. HNO_3 , затем 6 н. соляной кислотой до получения бесцветного фильтрата, отмывают горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора и сушат при температуре 110—120° С. Очищенную пемзу пропитывают 10%-ным раствором двуххромовокислого аммония, сушат и прокалывают в течение 1—1,5 ч при 900° С.

Фенолфталеин, спиртовой раствор 0,1%.

Фосфорно-хромовая смесь. 16 г хромового ангидрида растворяют при слабом нагревании в 200 мл концентрированной фосфорной кислоты. Смесь очищают на приборе, предназначенном для определения органического углерода. Для этого смесь нагревают в реакционной колбе при температуре 160—170° с продуванием кислородом в течение 1 ч. Смесь считают чистой, если по истечении 15-минутной продувки не обнаруживается присутствие CO_2 в микропоглотителях с гидроксидом бария, что устанавливается титрованием избытка последнего 0,02 н. раствором HCl .

Ход анализа

До начала анализа в качестве реакционного сосуда 7 (см. рис. 5) подключают прибор (см. рис. 12), изготовленный из термостойкого стекла и состоящий из реакционной колбы 1 емкостью 70—80 мл, вертикального обратного холодильника 2 и мерного сосуда 3 объемом 50 мл. С помощью соединительной трубки (см. рис. 10) и резинового шланга верхний конец мерного сосуда соединяется с поглотителем 6, а выходное отверстие внутренней трубки холодильника с помощью шлифа с кварцевой трубкой 8 (см. рис. 5).

После проверки чистоты прибора в реакционную колбу 1 вносят 10 мл пробы и подкисляют ее концентрированной фосфорной кислотой до pH 3—4 (контроль по индикаторной бумажке), затем для удаления минерального CO_2 проба продувается в течение 20 мин кислородом со скоростью 10 мл/мин. После удаления минерального CO_2 микропоглотители 15, 16 (см. рис. 5), заполняют 0,05 н. раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$; через мерный сосуд в реакционную колбу вносится 30 мл фосфорно-хромовой смеси, 2 мл суспензии Ag_2SO_4 , скорость продувания кислородом снижается до 5 мл/мин. Реакционная смесь нагревается на плитке при температуре 160—170° в течение 1 ч.

Газообразные продукты «мокрого» сжигания проходят через кварцевую трубку (см. рис. 5), обогреваемую печами 9, 10, 11, где происходит дожиг продуктов неполного окисления органических веществ в присутствии катализатора окиси хрома, нагреваемого печкой 9 до 750° С.

Для эффективного удаления галогенов в систему очистки CO_2 после кварцевой трубки 8 ставят еще один поглотитель со смоченной уксусно-кислым гидразином стеклянной ватой. После окончания окисления систему продувают в течение еще 15 мин и затем оттитровывают избыток гидроокиси бария в микропоглотителях 15, 16 0,02 н. раствором HCl .

Количество органического углерода X (в мг/л) устанавливается по формуле.

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 6 \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 — количество HCl , пошедшей на титрование 2,00 мл 0,05 н. раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$, мл; V_2 — количество HCl , пошедшей на титрование избытка гидроокиси бария в обоих поглотителях, мл; N — нормальность раствора HCl ; b — эквивалентная масса углерода для данной реакции; V_3 — объем воды, взятой на анализ, мл.

Органический азот ($N_{\text{орг}}$)

При рассмотрении многих гидрогеохимических вопросов большой интерес представляют данные о содержании в подземных водах азотсодержащих органических веществ. В состав этой группы водорастворенных органических соединений могут входить относительно прочные структуры белковых веществ и их фрагменты — аминокислоты, различные гетероциклические соединения, порфирины. В некоторых водах возможно сохранение и таких менее устойчивых соединений, как амины, аминсахара и др. Большая реакционная способность и неустойчивость многих азотсодержащих органических веществ приводит к тому, что содержание органического азота в природных водах незначительно и колеблется в пределах от сотых долей до единиц миллиграммов в 1 л.

Величина отношения органического углерода к органическому азоту $C:N$ для различных вод различна и колеблется от 3 до 100 и более. Изучение отношения $C:N$ дает некоторую качественную оценку природы органического вещества подземных вод, позволяет проследить характер его преобразования. Наличие азотсодержащих органических веществ почти во всех природных, поверхностных и подземных водах свидетельствует прежде всего о единстве природы водорастворенных органических веществ, о его биогенном происхождении.

При определении органического азота в подземных водах основные трудности связаны с низким его содержанием при высокой общей минерализации, часто свойственной подземным водам. Кроме того, присутствие в водах минеральных азотсодержащих компонентов в виде солей аммония и нитратов в количествах, значительно превосходящих количество органического азота, затрудняет его определение.

В элементарном органическом анализе разработан ряд методов определения N , наиболее распространенными из которых являются методы Дюма и Кьельдаля. По методу Дюма азотсодержащее органическое вещество окисляют гранулированной окисью меди при сильном нагревании до двуокиси углерода и элементарного азота. Азот определяется газометрически. Этот метод требует относительно большого количества анализируемого вещества и поэтому не нашел своего применения в органической гидрогеохимии. Определение азота методом Кьельдаля основано на разложении органических веществ в серной кислоте при

нагревании и превращении содержащихся в них азотсодержащих функциональных групп в сульфат аммония, который после подщелачивания отгоняется в виде аммиака и определяется титрометрически. Этот метод определения $N_{\text{орг}}$ в природных водах является наиболее распространенным. На основе способа Кьельдаля разработан ряд методов определения органического азота в природных водах.

Разработанная в Институте биологии внутренних вод АН СССР [2] модификация метода Кьельдаля предусматривает суммарное определение органического и минерального азота разложением в серной кислоте в присутствии селена как катализатора. Образующийся при этом аммиак после подщелачивания пробы диффузионно поглощается небольшим количеством концентрированной серной кислоты и фотометрически определяется с помощью реактива Неслера. Отдельно проводят определения минеральных форм азота, и органический азот рассчитывают по разности.

Аналогичный метод разработан в Новочеркасском гидрохимическом институте [56]. В методике ИГиРГИ [10] в качестве катализатора при кислотном разложении применяют сульфаты меди и калия; образующийся аммиак отгоняют с паром и определяют колориметрически с реактивом Неслера.

Разработанный М. Я. Дудовой во ВСЕГИНГЕО [43] вариант метода Кьельдаля для определения органического азота в отличие от других методов предусматривает предварительное удаление минеральных форм азота: аммонийного азота отгонкой в присутствии боратного буфера (рН 7,4) и последующим восстановлением нитритов и нитратов ионом закисного железа в кислой среде до окислов азота. Этот прием позволяет определять органический азот в подземных водах при большом содержании в них азотсодержащих минеральных компонентов. Все модификации метода Кьельдаля применимы к водам невысокой минерализации — (до 10 г/л), так как при более высокой минерализации хлористый аммоний отгоняется с водяным паром.

Для определения органического азота в высокоминерализованных водах во ВСЕГИНГЕО М. Я. Дудовой была разработана методика, основанная на восстановительном разложении азотсодержащих органических веществ щелочью при высокой температуре до аммиака (метод Крога — Кейса) [44].

Ниже приводятся варианты метода определения органического азота, разработанные во ВСЕГИНГЕО.

*Определение органического азота в водах
с минерализацией до 10 г/л*

Метод основан на разложении азотсодержащих органических веществ концентрированной серной кислотой в присутствии сернокислой меди в качестве катализатора. Образующийся аммиак

после подщелачивания отгоняется и поглощается биодатом калия, избыток которого определяется иодометрически. При массовых определениях вместо отгонки рекомендуется применять диффузионное выделение аммиака из реакционной смеси. Присутствующие в водах азотсодержащие минеральные компоненты, мешающие определению, предварительно удаляются: аммонийный азот отгоняется при pH 7,4, нитраты и нитриты восстанавливаются до NO сернистой закисью железа.

Аппаратура

Фотоколориметр с синим светофильтром (430—450 нм).
Прибор для отгонки аммиака (рис. 13).

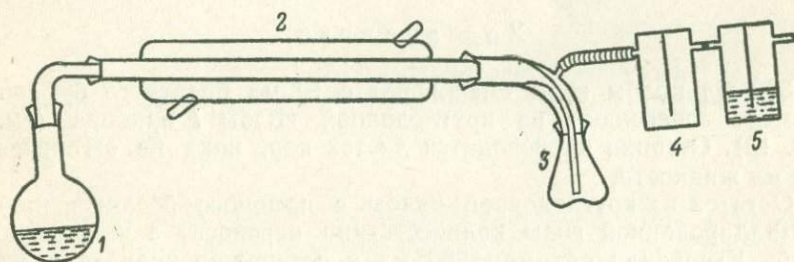


Рис. 13. Прибор для отгонки аммиака.

1 — круглодонная колба; 2 — холодильник; 3 — колба-поглотитель; 4 — предохранительная склянка; 5 — промывная склянка с H_2SO_4 (1:3)

Реактивы

Кислота серная, концентрированная, х.ч.

Кислота серная, 0,2 н. раствор.

Калий гидроксид, 40%-ный раствор. 40 г KOH растворяют в 60 мл дистиллированной воды.

Железо (II) сернокислое, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, х.ч., раствор. 10 г соли растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Калий биодат, 0,01 н. раствор. 3,899 г $KH(IO_3)_2$ растворяют в мерной литровой колбе в бидистиллированной воде.

Калий иодистый, 5%-ный раствор, свежеприготовленный.

Натрий тиосульфат, 0,01 н. раствор.

Медь сернокислая. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х.ч.

Боратный буфер (pH 7,4). 54 мл 0,1 н. раствора $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ смешивают с 446 мл 0,2 н. H_3BO_3 и доводят дистиллированной водой до 1 л.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Реактив Несслера. 10 г иодной ртути (HgI_2) растирают в фарфоровой ступке с небольшим количеством дистиллированной воды, полученную кашицу смывают в колбу, прибавляют 5 г KI и 50%-ный раствор KOH (50 г KOH растворенного

в 50 мл безаммиачной дистиллированной воды), содержимое колбы перемешивают и объем раствора доводят до 100 мл безаммиачной дистиллированной водой. Раствор отстаивается в течение 3 сут. Затем его осторожно сливают с осадка и хранят в темной склянке.

Стандартный раствор хлористого аммония. 1,910 г NH_4Cl , х. ч., растворяют в безаммиачной дистиллированной воде в литровой мерной колбе. 5,00 мл этого раствора разбавляют безаммиачной дистиллированной водой в мерной колбе до 500 мл; 1 мл полученного раствора содержит 5 мкгN/л.

Безаммиачная дистиллированная вода. Повторно перегоняют дистиллированную воду, подкисленную серной кислотой (1 мл конц. H_2SO_4 на 3 л воды).

Ход анализа

300 мл пробы воды смешивают с 10 мл боратного буфера и смесь перегоняют из круглодонной колбы 1 прибора (см. рис. 13). Отгонка производится до тех пор, пока не отгонится 250 мл жидкости.

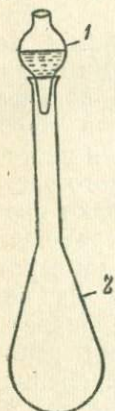
Остаток из круглодонной колбы с помощью безаммиачной дистиллированной воды количественно переносят в кварцевую колбу Кьельдаля объемом 200 мл и осторожно упаривают на песчаной бане до 20—25 мл. Если исследуемая вода содержит нитраты или нитриты, то к остатку пробы прибавляют 1 мл конц. H_2SO_4 и раствор сернокислого закисного железа и продолжают упаривание до 3—5 мл. Количество вводимого раствора FeSO_4 зависит от содержания в воде нитратов и нитритов:

Суммарное содержание							
NO_2^- и NO_3^- , мг/л . . .	<1,0	1—2	2—5	5—10	10—15	15—20	20—30
Количество прибавляемого 10%-ного раствора							
FeSO_4 , мл	0,1	0,2	0,4	0,8	1,2	1,5	2,5

Далее к полученному концентрату пробы, освобожденному от аммония, нитратов и нитритов, на кончике скальпеля добавляют сернокислую медь и все содержимое колбы упаривают до появления паров SO_3 . Затем колбу прикрывают колпачком (рис. 14) и нагревание продолжают еще 1—2 ч до полного осветления жидкости.

Для отгонки образовавшегося аммиака реакционную смесь после охлаждения разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 100 мл, реакционную колбу присоединяют к перегонному аппарату (рис. 15) и через воронку в колбу вводят 7 мл 40%-ной КОН (или 30%-ной NaOH). Для поглощения аммиака служит коническая колба 6 объемом 100 мл, в которую вносят 5,00 мл 0,01 н. титрованного раствора биолоата калия. Отгонка аммиака с водяным паром длится 5—7 мин. Затем в колбу

с биодатом калия вводят 2 мл 5%-ного раствора иодистого калия, колбу закрывают притертой пробкой и через 3 мин выделившийся иод оттитровывают 0,01 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 1 мл 1%-ного раствора крахмала.



← Рис. 14. Колба Кьельдаля с колпачком.

1 — колпачок с водой; 2 — кварцевая колба объемом 200 мл

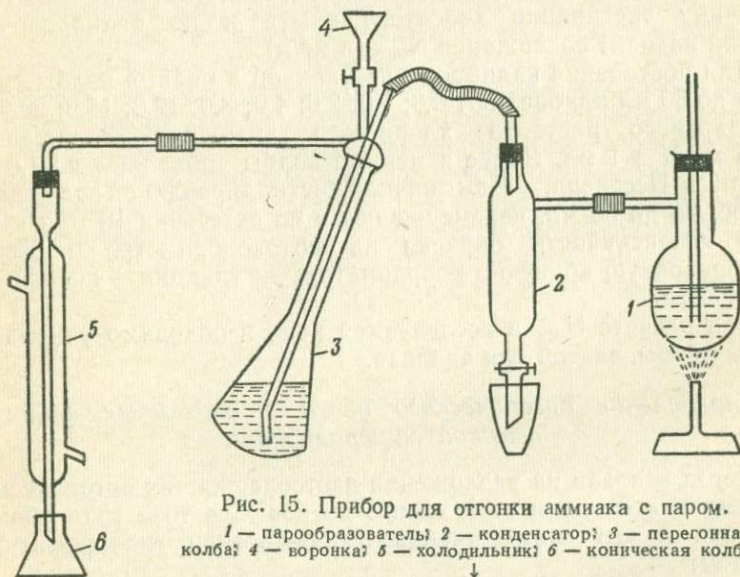


Рис. 15. Прибор для отгонки аммиака с паром.

1 — парообразователь; 2 — конденсатор; 3 — перегонная колба; 4 — воронка; 5 — холодильник; 6 — коническая колба

↓

Дополнительно необходимо провести «глухой» опыт с безаммиачной дистиллированной водой вместо исследуемой воды.

Содержание органического азота X (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot H \cdot 14 \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 — объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование иода при глухом опыте, мл; V_2 — объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование иода при анализе пробы, мл; V_3 — объем пробы, взятой на анализ, мл; N — нормальность раствора тиосульфата натрия.

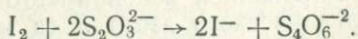
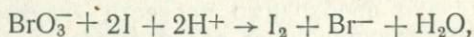
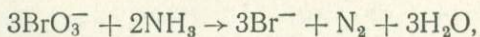
Для диффузионного выделения аммиака содержимое колбы Кьельдаля после кислотного разложения небольшими порциями дистиллированной воды (10—15 мл) переносят в коническую колбу объемом 80—100 мл и закрывают резиновой пробкой. В пробку вставлена стеклянная лопаточка, смоченная раствором 2 н. H_2SO_4 . В коническую колбу вносят 10 мл 40%-ного раствора КОН (или 30%-ного NaOH), и колбу быстро закрывают пробкой с лопаточкой; содержимое колбы осторожно перемешивают и оставляют не менее чем на 1 сутки при комнатной температуре. Затем пробку с лопаточкой осторожно вынимают из колбы, кислоту с лопаточки смывают безаммиачной дистиллированной водой в мерную колбу на 50 мл, добавляют 1,0 мл реактива Несслера, и объем доводят до метки. Пробу перемешивают и через 10 мин на фотоколориметре (синий светофильтр) измеряют интенсивность окраски. Из полученной величины вычитают величину экстинкции холостого опыта и по калибровочной кривой находят содержание $N_{орг}$ (в мг/л).

Для построения калибровочной кривой в мерные колбы емкостью до 50 мл прибавляют 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 мл стандартного раствора хлористого аммония, содержащего 0,005 мг N в 1 мл. Далее в мерные колбы добавляют по 1,0 мл реактива Несслера, безаммиачной дистиллированной водой доводят объем до 50 мл, перемешивают и по истечении 10 мин измеряют интенсивность окраски на фотоколориметре и строят калибровочную кривую в координатах: экстинкция — концентрация N мг/л.

При расчете $N_{орг}$ в исследуемой воде необходимо учитывать объем пробы, взятой для анализа.

Определение органического азота в подземных водах высокой минерализации

Метод основан на разложении азотсодержащих органических веществ нагреванием со щелочью до 500° С в токе водорода до аммиака и его количественном определении гипобромитным методом:



Ион аммония, присутствующий в водах, предварительно удаляют кипячением пробы в присутствии боратного буфера при рН 7,4 с одновременным продуванием воздуха.

Нитриты в ходе анализа восстанавливаются до аммиака. Поэтому количество органического азота в водах, содержащих нитриты, находят по разности между количеством азота, полученного в результате анализа и нитритным азотом, определяемым из отдельной пробы воды колориметрическим методом с использованием реактива Грисса [100].

Нитраты в количествах, превышающих содержание органического азота, приводят к завышенным результатам. Ошибка метода при содержании в пробе 10—60 мкг органического азота составляет в среднем $\pm 4\%$.

Аппаратура

Серебряная колба (рис. 16).

Прибор для определения органического азота (рис. 17).

Очистка водорода от возможных следов аммиака осуществляется в склянках 1 и 2 пропусканием через разбавленную (1:3) серную кислоту. Склянка 3 с щелочным раствором пирогаллола предназначена для предварительной очистки водорода от кислорода. Следы кислорода окончательно удаляются в кварцевой трубке 4 с платиновой спиралью, нагреваемой трубчатой электропечью 5 до температуры 600—700°. Для разложения органических веществ служит серебряная колба 9 с холодильником 8, разрез и размеры отдельных частей которой изображены на рис. 16. Колба 9 обогревается электропечью 10. Сосуд 6 с краном предназначен для отсасывания содержимого серебряной колбы после проведения анализа. Поглотителем аммиака служит коническая колба 11, погруженная в стакан со льдом 12.

Прибор для отгонки аммиака (рис. 18).

Реактивы

Кислота серная, разбавленная 1:3.

Кислота соляная, 1%-ный раствор.

Кислота уксусная. Две части ледяной уксусной кислоты разбавляют одной частью воды.

Калий иодистый, 20%-ный раствор. 20 г KI растворяют в 80 мл дистиллированной воды.

Натрий гидроокись, 50%-ный раствор. 50 г NaOH растворяются в 50 г дистиллированной воды.

Натрий гипобромит, 0,01 н. раствор.

Натрий тиосульфат, 0,004 н. раствор.

Пирогаллол, раствор. 9 г пирогаллола А растворяется в 60 мл 20%-ного KOH.

Боратный буфер (pH 7,4). Приготовление см. стр. 97.

Крахмал, 1%-ный раствор.

Водород в баллоне.

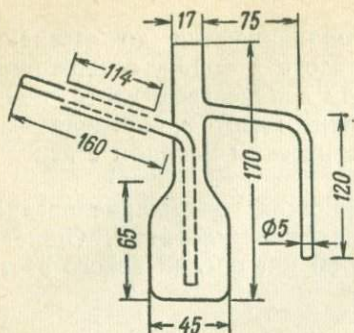


Рис. 16. Серебряная колба с холодильником

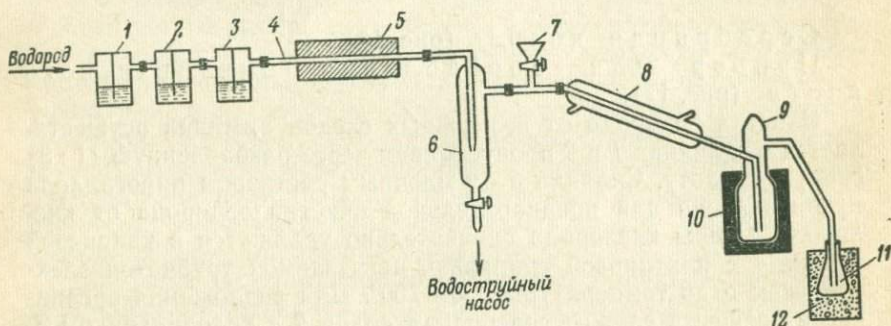


Рис. 17. Прибор для определения органического азота.

1—3 — склянки Тищенко; 4 — кварцевая трубка с платиновым катализатором; 5 — электропечь; 6 — сосуд для удаления содержимого серебряной колбы; 7 — воронка; 8 — холодильник; 9 — серебряная колба; 10 — электропечь; 11 — коническая колба; 12 — стакан со льдом

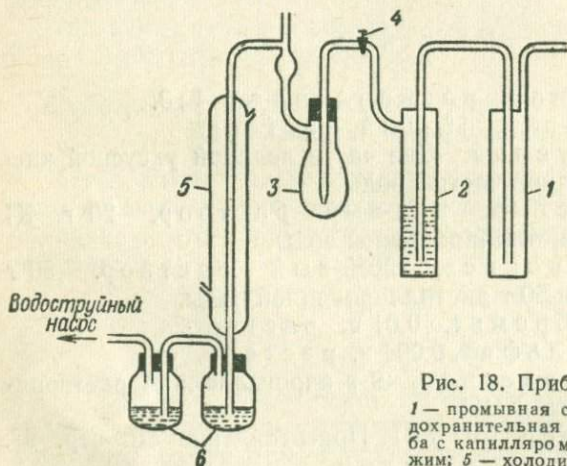


Рис. 18. Прибор для отгонки аммиака.

1 — промывная склянка с H_2SO_4 (1:3); 2 — предохранительная склянка; 3 — перегонная колба с капилляром и каплеуловителем; 4 — зажим; 5 — холодильник; 6 — склянки — поглотители для аммиака

Ход анализа

Удаление аммонийного азота.

В колбу 3 прибора для удаления солевого аммиака (см. рис. 18) вводят 50 мл исследуемой воды, затем прибавляют 5 мл боратного буфера рН 7,4. Отгонка аммиака производится при кипении раствора с одновременным продуванием очищенного воздуха до тех пор, пока не отгонится 40 мл дистиллята.

В случае высокоминерализованных (>50 мг/л) вод проба воды предварительно разбавляется бидистиллированной водой так, чтобы общая минерализация не превышала 25 г/л.

В оставшемся после удаления аммонийного азота растворе производят определение $N_{орг}$.

Перед определением $N_{орг}$ прибор (см. рис. 17) тщательно очищают. Для этого через воронку 7 в серебряную колбу 9 вводят 2 мл 50%-ного NaOH и 5 мл трижды перегнанной воды. Под серебряную колбу подставляют печь 10, нагретую до 500°С и система продувается водородом со скоростью 20 мл/мин в течение 40 мин (скорость устанавливается по аспиратору, а затем регулируется по числу пузырьков, проходящих через склянки 1—3 за 1 мин). Для контроля чистоты прибора к кончику отвода колбы 9 подставляют коническую колбу 11 с 2,0 мл 1%-ной HCl так, чтобы конец отвода был погружен в раствор кислоты. Колбу 9 еще 30 мин прогревают в токе водорода. После этого в колбе 11 титрометрически определяют аммоний. Прибор считается чистым, если результат этого определения совпадает с результатом прямого титрования всех реактивов, прибавляемых в колбу 11 в ходе анализа.

После очистки прибора в чистую коническую колбу 11 вводят 2,00 мл 1%-ной HCl. Колбу 11, помещенную в стакан с водой и льдом, подставляют к кончику отвода серебряной колбы 9 так, чтобы конец отвода был погружен в раствор кислоты.

В колбу 9 вводят через воронку подготовленную пробу воды, 2 мл 50%-ного раствора NaOH и 5 мл безаммиачной воды. Объем пробы определяется оптимальным количеством азота, установленным данным методом (10—40 мкг в пробе). Если количество азота окажется менее 10 или более 40 мкг, анализ повторяют, соответственно изменяя объем пробы.

Под серебряную колбу 9 подставляют печь 10, нагретую до температуры 500°. Первоначально для упаривания воды необходимо осторожное нагревание колбы. Это достигается поднятием печи 10 на такую высоту, чтобы серебряная колба погрузилась в нее на глубину 2 см. После отгонки из серебряной колбы всей жидкости печь 10 поднимают до полного погружения в нее серебряной колбы, и нагревание продолжают еще 30 мин. По истечении этого времени коническую колбу 11 опускают, кончик отвода колбы 9 ополаскивают безаммиачной дистиллированной водой.

К содержимому колбы 11 прибавляют из микробюретки 2,00 мл 0,01 н. NaOBr, три капли буферного раствора, а затем через 1 мин 1,0 мл 20%-ного раствора KI и 1,0 мл уксусной кислоты (2 : 1). Колбу 11 закрывают пробкой. Выделившийся иод через 3 мин оттитровывают 0,004 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала, прибавляемого в конце титрования.

Одновременно проводят глухой опыт с выполнением всех вышеописанных операций, включая весь процесс разложения, но без добавления исследуемой воды.

Содержание органического азота X (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 18,7}{V_3} - C,$$

где V_1 — количество тиосульфата натрия, пошедшего на титрование иода в глухом опыте, мл; V_2 — количество тиосульфата натрия, пошедшего на титрование иода при анализе пробы, мл; V_3 — объем подготовленной пробы воды, взятой для определения, мл; C — концентрация нитритного азота в исследуемой воде, мг/л; 18,7 — количество, мкг, азота, соответствующее 1 мл 0,004 н. раствора тиосульфата натрия.

Органический фосфор ($P_{орг}$)

В состав органических компонентов подземных вод в качестве гетероатома кроме азота входит и фосфор, образуя большую группу фосфорсодержащих органических веществ. Систематические исследования фосфорсодержащих органических соединений в подземных водах пока не проводятся. Однако, как показал А. С. Зингер на примере изучения вод нефте-газовых месторождений [50, 51], определение содержания $P_{орг}$ в водах может представлять большой интерес в решении некоторых практических и теоретических вопросов геологии.

Содержание $P_{орг}$ в подземных водах сравнимо с содержанием $N_{орг}$ и колеблется в пределах от сотых долей до единиц миллиграммов в 1 л. Присутствие фосфора в водорастворенном органическом веществе указывает на биогенное происхождение органических веществ подземных вод. Это объясняется активным участием фосфора во многих биохимических процессах. Фосфор входит в состав таких биологически важных низко- и высокомолекулярных соединений, как нуклеотиды и фосфолипиды, которые обладают различной устойчивостью и в естественных условиях распадаются. Так, нуклеотиды легко гидролизуются до минерального фосфата, с образованием промежуточных фосфатов моносахаридов. Фосфолипиды более устойчивы, но и они гидролизуются, образуя глицерофосфаты.

Определение $P_{орг}$ в природных водах основано на раздельном определении общего (органического и неорганического) фосфора и неорганических фосфатов. Из всех предложенных для определения общего фосфора способов минерализации фосфорсодержащих органических веществ до фосфатов [2; 96; 121; 129] авторы рекомендуют применять гидролиз в сернокислой среде в присутствии перекиси водорода [2]. При определении фосфатов широко применяют колориметрический метод, основанный на образовании комплексной фосфорно-молибденовой кислоты $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$. Эта кислота в сильноокислом растворе восстанавливается хлористым оловом до голубого фосфорно-молибденового комплекса, окрашивающего раствор в голубой цвет, который фотометрируется при λ 620 нм и при условии, что применяется красный светофильтр.

Для устранения влияния кремниевой и мышьяковой кислот, дающих аналогичное окрашивание, а также закисного железа, хлоридов и нитратов фосфаты предварительно отделяются в виде фосфорно-молибденовой гетерополикислоты экстракцией бутилацетатом.

Разность между результатами определения общего фосфора и неорганических фосфатов составляет $P_{орг}$.

А п п а р а т у р а

Фотометр.

Сушильный шкаф.

Р е а к т и в ы

Кислота серная, х.ч., разбавленная 1:2.

Кислота серная, х.ч., разбавленная 1:5.

Кислота соляная, 1 н. раствор, насыщенный бутилацетатом.

Натрий молибденовокислый, 5%-ный раствор. 5 г $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Олово хлористое, 0,1%-ный раствор. 1 г олова растворяют при нагревании на водяной бане в 20 мл конц. HCl. Раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 10 мл H_2SO_4 (1:5). Полученный раствор сохраняют в склянке с притертой пробкой. Для работы к 1 мл полученного раствора $SnCl_2$ прибавляют 25 мл H_2SO_4 (1:5) и разбавляют дистиллированной водой до 100 мл.

Бутилацетат, х.ч.

Перекись водорода, 30%-ный раствор, не стабилизированный фосфатами.

Стандартный раствор фосфора. 0,431 г однозамещенного фосфата калия, х.ч., растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл раствора содержит 0,1 мг фосфора. Для

приготовления рабочего раствора, содержащего 0,001 мгР/мл, основной раствор разбавляют в 100 раз. Пользуются свежеприготовленным раствором.

Определение общего фосфора

Ход анализа

50 мл исследуемой воды, две капли перекиси водорода и 5 мл раствора H_2SO_4 (1 : 2) смешивают в конической кварцевой колбе и нагревают 6 ч в сушильном шкафу при температуре 160—170° С. При этом вода испаряется, и остаток должен быть бесцветным.

После охлаждения к остатку в колбе приливают 30 мл дистиллированной воды, смесь нагревают до полного растворения солей и количественно переносят в делительную воронку. Затем добавляют 5 мл 5%-ного водного раствора молибденовокислого натрия и 10 мл бутилацетата. Смесь в делительной воронке встряхивают в течение 1 мин; органический слой отделяют, промывают 10 мл 1 н. раствора HCl , насыщенного бутилацетатом. Затем добавляют 2 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора $SnCl_2$ и после перемешивания окрашенный органический слой отделяют и фотометрируют.

Шкалу стандартных растворов для построения калибровочного графика приготавливают из серии эталонов с содержанием Р 0—0,25—0,5—0,7—1,0—1,5—2,0—3,0 мкг.

Определение неорганических фосфатов

Ход анализа

50 мл исследуемой воды в делительной воронке в течение 1 мин встряхивают с 5 мл раствора H_2SO_4 (1 : 2), 5 мл 5%-ного раствора молибденовокислого натрия и 10 мл бутилацетата. После отделения органического слоя и промывки его 10 мл 1 н. раствора HCl , насыщенного бутилацетатом, прибавляют 2 мл свежеприготовленного 0,1%-ного раствора $SnCl_2$. Содержимое энергично встряхивают, окрашенный органический слой отделяют и фотометрируют.

Глава 4

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические кислоты

Органические кислоты природных вод — это разные по строению и происхождению соединения. Раскрытие механизмов, приводящих к их появлению в природных растворах, изучение закономерностей распределения представляет интерес для разных вопросов гидрогеохимии и других дисциплин.

Среди органических кислот природных вод идентифицированы низко- и высокомолекулярные монокарбоновые кислоты жирного ряда с прямой цепью, содержащие до 18 и более атомов углерода, окси-, кето-, дикарбоновые кислоты жирного ряда, аминокислоты жирного и ароматического ряда, кислоты нефтенного ряда, также высокомолекулярные соединения сложного строения такие, как фульво- и гуминовые кислоты.

Общая формула монокарбоновых кислот жирного ряда $C_nH_{2n+1}COOH$. Широко распространенными в природе представителями низших членов ряда являются кислоты: муравьиная $HCOOH$ и уксусная CH_3COOH ; высших членов ряда ($C_{10}-C_{24}$ и более сложные) — кислоты пальмитиновая $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ и стеариновая $CH_3(CH_2)_{16}COOH$.

Лучше изучен состав органических кислот поверхностных вод. В них идентифицированы такие низшие жирные кислоты, как муравьиная, уксусная, пропионовая, n-масляная, высшие жирные кислоты — миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, имеются отдельные сообщения о присутствии средних кислот — капроновой, энантовой и др.

Значительно меньше данных об индивидуальном составе органических кислот подземных вод, хотя имеются сообщения об обнаружении перечисленных представителей групп кислот и в подземных водах. Среди летучих органических кислот подземных вод преобладает уксусная кислота.

Оксикарбоновые кислоты содержат одновременно карбоксильную и гидроксильную группы. Оксикарбоновые кислоты различают по числу карбоксильных групп (основность) и общему числу гидроксильных групп (атомность). Из оксикарбоновых одноосновных кислот широко распространены в природе молочная кислота $CH_3-CH(OH)-COOH$, двухосновных кислот — яблочная кислота $HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH$, трехосновных кислот — лимонная кислота $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-$

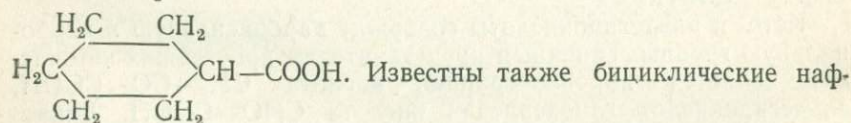
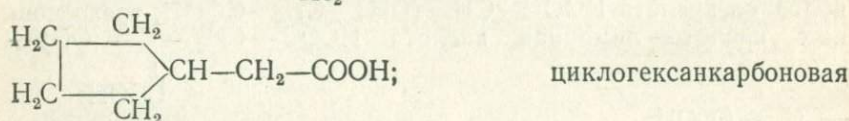
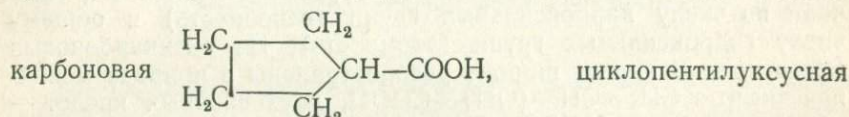
CH_2-COOH .

Кето- и альдегидокислоты содержат карбоксильную и карбонильную группы. Типичным представителем простейших кетокислот является пировиноградная кислота $CH_3-CO-COOH$, альдегидокислот глиоксалева кислота $CNO-COOH$. Дикарбоновые кислоты жирного ряда имеют общую формулу $HOOC(CH_2)_nCOOH$. Представители первых членов ряда — такие широко распространенные в природе кислоты, как щавелевая кислота $HOOC-COOH$, янтарная кислота $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$. Данные об окси-, альдегидо-, катокрбоновых и дикарбоновых кислотах имеются главным образом для поверхностных вод. Идентифицированы, например, молочная, яблочная, лимонная, пировиноградная кислоты, также такие дикарбоновые кислоты, как щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и др.

Аминокислоты содержат наряду с карбоксилем аминокруппу. Аминокислоты являются структурными элементами белков. Наиболее широко распространены в природе 20 аминокислот, которые содержат аминокруппу, главным образом в α -положении к карбоксилу. Их разделяют на две группы: алифатические и циклические аминокислоты. И для этой группы кислот большинство публикаций относится к изучению состава свободных и «связанных» * аминокислот поверхностных вод.

Идентифицированы монокарбоновые аминокислоты: глицин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин; дикарбоновые аминокислоты: аспарагиновая и глутаминовая; оксикарбоновые аминокислоты: серин, треонин, тирозин; диаминокислоты: лизин, орнитин, аргинин; тиоаминокислоты: метионин, цистеин, также гетероциклические аминокислоты: гистидин, пролин. Наиболее распространены глутаминовая и аспарагиновая аминокислоты, лизин, серин, аланин, лейцин, валин, треонин. Имеются отдельные данные об идентификации многих из перечисленных кислот также в подземных водах.

Нафтеновые кислоты являются алициклическими карбоновыми кислотами, содержат пяти- и шестичленные углеродные циклы. Общая формула нафтеновых кислот $R(CH_2)_nCOOH$, где R — нафтеновый радикал. Природные нафтеновые кислоты, идентифицированные в нефтях, относятся к кислотам циклопентанового и циклогексанового ряда, карбоксильная группа присоединена либо к углеродному атому цикла, либо через боковую углеродную цепь. Простейшие представители — кислоты циклопентан-



теновые кислоты (обычно к ним относят кислоты $C_{12}—C_{18}$) и нафтеновые кислоты более сложного строения. Об индивидуальном составе нафтеновых кислот вод нефтяных месторождений почти нет данных.

* «Связанные» аминокислоты входят в состав белковых и гумусовых компонентов природных вод, их определяют после продолжительного гидролиза (24 ч) 6 н. HCl.

Гуминовые и фульвокислоты представляют собой высокомолекулярные полифункциональные соединения. Наряду с карбоксильными группами, обуславливающими их кислый характер, молекулы этих кислот содержат свободные гидроксильные (ОН) группы, а также метоксильные (ОСН₃) и карбонильные (СО). Ввиду сложности строения и непостоянного состава этой группы кислот до сих пор нет ясного представления об их строении.

Органические кислоты могут находиться в природных растворах в виде простых или комплексных ионов, при этом для гуминовых кислот характерна коллоидная форма.

Различные кислоты изучены неравномерно из-за отсутствия подходящих методов исследования. Больше сведений имеется об индивидуальном составе кислот поверхностных вод: океанических, и вод суши, значительно хуже исследованы органические кислоты подземных вод. Однако данные свидетельствуют о том, что воды нефтяных и газовых месторождений обогащены летучими жирными кислотами, содержания которых часто соответствуют $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$ мг/л. В составе органических кислот поверхностных континентальных вод часто преобладают фульвокислоты и гуминовые кислоты, содержания которых для речных вод составляют $n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$ мг/л, достигая $n \cdot 10^1 - n \cdot 10^2$ мг/л в заболоченных высокоцветных водах. Данные о кислотах гумуса в подземных водах немногочисленны и ненадежны. Различными исследователями и производственными организациями накоплен обширный материал по результатам определения нефтяных кислот в подземных водах. Содержания их варьируют от $n \cdot 10^{-1}$ до $n \cdot 10^2$ мг/л. Данные об аминокислотах имеют главным образом для поверхностных океанических и континентальных вод (содержания $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-2}$ мг/л).

Общее содержание органических кислот

Ввиду того что перечисленные органические кислоты весьма существенно отличаются по физическим и химическим свойствам, при определении их общего содержания получают лишь сравнительные характеристики, зависящие от применяемого метода выделения и конечного измерения. Известные методы определения общего содержания органических кислот дают весьма приближенную оценку этой величины.

Описаны методы водного и неводного потенциометрического титрования. В прямом методе [24] сумма органических кислот оценивается по данным титрования водного раствора в интервале значений рН 4—7 после подкисления и удаления карбонатов. В том же интервале могут титроваться соли слабых оснований и сильных кислот (железа, алюминия). Более избирателен метод, в котором кислоты определяют потенциометрическим титрованием в среде органического растворителя после их выделения на анионите с последующей экстракцией эфиром [18;

107]. Однако нет уверенности, что метод дает возможность определять сумму кислот из-за возможной необратимой сорбции, например, гумусовых кислот на ионообменниках [151] и неполной экстракции эфиром кислот, принадлежащих к разным рядам [136].

Прямое потенциметрическое титрование водных растворов

Общее содержание растворимых в воде органических кислот определяется потенциметрическим титрованием щелочью в интервале рН 4—7. Пробу предварительно подкисляют минеральной кислотой до рН 3,2—3,3, удаляют кипячением углекислый газ и оттитровывают избыток минеральной кислоты щелочью до рН 4. Расход щелочи на это титрование не учитывают.

Содержание органических кислот выражается в молях щелочи, пошедшей на титрование, в интервале значений рН от 4 до 7.

Метод был предложен Р. Дилалло и О. Альбертсоном [165] для оценки высоких концентраций летучих органических кислот, главным образом $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мг/л, на том основании, что 80% летучих жирных кислот может быть оттитровано в интервале указанных значений рН. Этот прием был использован Е. Л. Быковой для оценки общего содержания растворимых органических кислот в водах разной минерализации с применением потенциметрического титрования [24].

Метод потенциметрического титрования со стеклянным электродом более универсален и точен, чем титрование в присутствии индикатора, и позволяет проводить измерения с использованием стандартных рН-метров (точность измерения 0,05—0,02 единицы рН). Определению мешает присутствие ионов фосфорной кислоты, железа и алюминия. Метод прост и может быть полезен при анализе подземных вод с содержанием органических кислот, существенно превосходящим концентрации мешающих компонентов. Определение надежно при содержании кислот $>0,1$ ммоль/л.

Несмотря на ограниченность и условность показателя, получаемого с помощью прямого титрования, метод может оказаться полезным для получения сравнительной информации. Метод легко реализуем в полевых условиях. Он может быть также использован для ориентировочной оценки необходимого объема пробы воды для детальных исследований с помощью метода газовой хроматографии.

А п п а р а т у р а

Лабораторный рН-метр со стеклянным электродом измерения и каломельным электродом сравнения.

Магнитная мешалка.

Реактивы

Кислота серная, 0,1 н. и 1 н. растворы.

Бария гидроокись, 0,01 н. и 0,05 н. растворы.

Буферный раствор, рН 9,22 (20° С). Растворяют 3,81 г $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а. (выдержанного продолжительное время в эксикаторе над бромидом натрия) в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л (20° С).

Буферный раствор, рН 4,00 (20° С). Растворяют 10,21 г высушенного при 110° бифталата калия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), ч. д. а. в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л (20° С).

Буферный раствор, рН 6,98 (20°). Растворяют 1,36 г KH_2PO_4 , ч. д. а. и 1,42 г Na_2HPO_4 ч. д. а., высушенных при температуре 110—130° С (одновременно), в свежeproкипяченной и охлажденной дистиллированной воде и доводят объем до 1 л при 20° С.

Ход анализа

Подготавливают потенциометр для анализа. Конкретные рекомендации по подготовке рН-метра к измерениям излагаются в инструкциях к приборам. Перед началом работы проверяют и корректируют шкалу прибора по двум-трем буферным растворам. Электроды перед каждым определением 2—3 раза ополаскивают дистиллированной водой и снимают капли фильтровальной бумагой.

100 мл пробы помещают в коническую колбу, подкисляют соляной кислотой до величины рН 3,2—3,3, подсоединяют обратный холодильник и кипятят в течение 3 мин для удаления CO_2 . По охлаждении отсоединяют холодильник и переносят пробу в стакан, который помещают на магнитную мешалку.

Оттитровывают 0,01 н. или 0,05 н. раствором гидроокиси бария избыток введенной минеральной кислоты до рН 4. Затем продолжают титрование в интервале рН 4—7. Для более точного учета объема гидроокиси бария используют макро- или микробюретку в зависимости от предполагаемой концентрации органических кислот в пробе. Одновременно устанавливают расход гидроокиси бария на титрование в холостом опыте, который проводят со 100 мл дистиллированной воды, повторяя все операции. Содержание органических кислот X (ммоль/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 1000}{V_3},$$

где V_1 — объем раствора гидроокиси бария, израсходованной на титрование пробы в интервале рН от 4 до 7, мл; V_2 — объем

раствора гидроокиси бария, израсходованной на титрование холостой пробы, мл; V_3 — объем исследуемой воды, мл; N — нормальность раствора гидроокиси бария.

Летучие органические кислоты

Летучие органические кислоты широко распространены в природных водах. К этой группе относятся низкомолекулярные и средние кислоты жирного ряда, легко перегоняющиеся с водяным паром: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая и другие примерно до каприновой кислоты (C_{10}). Эти соединения синтезируются растительными и животными организмами, являются продуктами биохимической трансформации разнообразных простых и сложных органических соединений. Для поверхностных вод характерны их содержания $n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^0$ мг/л. В водах нефтяных и газовых месторождений количества летучих жирных кислот достигают $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мг/л.

Описанные титрометрические методы определения летучих кислот являются методами группового определения, дают информацию о сумме этих кислот. Титрометрические измерения сочетают с выделением кислот перегонкой с паром. При использовании этой процедуры следует учитывать известные общие и частные данные. Низкомолекулярные органические кислоты растворимы в воде. Для веществ, растворимых в воде и сильно уменьшающих давление пара в ее присутствии, зависимость между летучестью с водяным паром и молекулярной массой обратная: летучесть растет с увеличением молекулярной массы. Наименьшей летучестью обладают муравьиная и уксусная кислоты. Летучесть с паром низкомолекулярных органических кислот может заметно меняться в зависимости от условий перегонки: величины рН, солевого состава, минерализации, исходной пробы и др.

Влияние условий отгонки и содержаний минеральных солей изучалось многими авторами [17; 197]. Приводятся также конкретные данные о влиянии отношений объема отгона к объему пробы на выход кислот, которые свидетельствуют, что для полноты отгона кислот необходимо, чтобы объем дистиллята в 5—10 раз превосходил объем исходной пробы [17; 23].

Существенным при анализе подземных вод с высоким содержанием хлоридов является также переход в дистиллят хлористого водорода при перегонке из кислой среды. При этом задача титрометрического измерения сводится к определению слабых кислот в присутствии сильной.

В известных вариантах титрометрических методик даются различные рекомендации по процедуре перегонок с паром и титрометрическим измерениям. В методике Е. Л. Быковой [23] предлагается проводить перегонку так, чтобы объем дистиллята превышал объем исследуемой воды в 10 раз. Такое соотношение

обеспечивает полноту выделения кислот, но снижает на порядок чувствительность, вследствие разбавления исходного раствора. Для учета хлористого водорода, переходящего в дистиллят, предлагаются эмпирические поправки в зависимости от минерализации исследуемой воды. Величины поправок и их воспроизводимость также лимитируют чувствительность определения.

Метод Е. Л. Быковой пригоден для оценки летучих органических кислот при их содержаниях главным образом более 1 ммоль/л. Такие концентрации летучих кислот характерны для вод нефтяных и газовых месторождений.

В варианте Е. А. Барс, С. С. Коган [9] сумма летучих органических кислот также определяется титрометрически после их перегонки с паром. Соотношение объема дистиллята к объему пробы, взятой для перегонки, примерно соответствует 4:5. Содержание органических кислот рассчитывают по расходу титранта, пошедшего на нейтрализацию в интервале рН 4,1—9,9 с учетом холостого определения. В предлагаемой модификации возможны определения при содержании органических кислот в исследуемой воде > 1 ммоль/л. Чувствительность может быть повышена путем дополнительного концентрирования дистиллята. Учет содержания летучих кислот по объему титранта, расходующего на нейтрализацию в определенном интервале значений рН, представляет преимущества в сравнении с методом учета кислот по общему расходу титранта на нейтрализацию с вычетом эмпирических поправок на летучесть хлористого водорода в зависимости от минерализации пробы. Однако удовлетворительное выделение кислот при перегонке с паром достигается при соотношениях объема дистиллята к исходному (5—10):1 [17; 24].

Использование метода газовой хроматографии позволяет проводить индивидуальный анализ жирных кислот с высокой чувствительностью. Применение пламенно-ионизационного детектора (ПИД) допускает непосредственный анализ водных растворов летучих кислот при их содержаниях $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мг/л ($n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^0$ ммоль/л). Прямой анализ водных растворов полярных соединений, какими являются летучие органические кислоты, связан также с осложнениями, обусловленными процессами адсорбции на различных частях аппаратуры так называемой «памятью» прибора [166; 168].

Успехи в области газохроматографического (ГХ) анализа свободных низкомолекулярных кислот в последние годы ознаменовались использованием новых носителей и жидких фаз, существенно снижающих адсорбцию на колонке. ГХ-анализу полярных соединений благоприятствует применение в качестве газа-носителя водяного пара, введение в поток газа-носителя муравьиной кислоты [168], либо хроматографирование в полярных растворителях [78]. Трудности ГХ-анализа свободных кислот, связанные с адсорбционными процессами, полностью не устраняются путем модификаций жидких фаз и носителей.

Можно проследить тенденцию хроматографировать низкомолекулярные кислоты и другие полярные соединения в виде их производных. Особый смысл имеет такая форма анализа для определения низких концентраций муравьиной кислоты, которую в свободном виде нельзя регистрировать с помощью ПИД, поскольку он не чувствителен к свободной муравьиной кислоте. При использовании ГХ-анализа окончания для определения низких концентраций жирных кислот в водах стадия концентрирования является также одной из контролируемых результатов анализа.

Предлагаемая ниже ГХ-методика, разработанная С. Г. Мелькановицкой и А. С. Столяровой [81], позволяет определять индивидуально кислоты $C_1—C_7$ с чувствительностью до 0,01 ммоль/л из небольшого объема, а также сочетать ГХ-анализ в стационарной лаборатории с простой подготовкой пробы в полевых условиях.

Содержание метода газовой хроматографии

Основными узлами газохроматографической аппаратуры служат хроматографическая колонка, детектирующее устройство, дозатор для ввода и испарения пробы, самописец для автоматической регистрации сигнала детектора и источник газа-носителя (рис. 19).

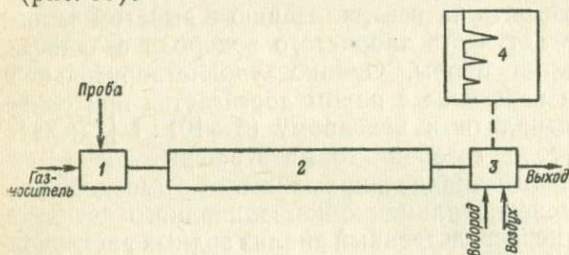


Рис. 19. Схема хроматографа с пламенно-ионизационным детектором.

1 — дозатор; 2 — колонка;
3 — детектор; 4 — регистратор

Через дозатор, хроматографическую колонку, детектор с определенной скоростью (50—100 мл/мин) пропускается газ-носитель (азот, гелий). В дозатор, нагреваемый обычно выше температуры кипения анализируемых веществ, вводят пробу, которая мгновенно испаряется и током газа-носителя перемещается в хроматографическую колонку. Аналитическая колонка представляет собой V-образную или спиральную трубку (длина 1—3 м, диаметр 4—6 мм) из стали или другого материала. Колонка наполняется инертным носителем, на который наносится подходящая жидкая фаза (15—30% от веса носителя). Вещества выходят из хроматографической колонки в последовательности, определяемой их температурами кипения, а также растворимостью в неподвижной фазе и попадают в детектирующее устройство (катарометр, пламенно-ионизационный детектор (ПИД), детектор электронного захвата и др.).

Для работы с ПИД необходимо дополнительное питание прибора водородом и воздухом. В ячейке детектора вещество сжигается в водородном пламени. Энергия этого пламени достаточна для значительной эмиссии электронов из органических молекул. Резкое увеличение ионизационного тока в момент прохождения вещества через детектор фиксируется самописцем. Запись на ленте получается в виде симметричных пиков, расположенных над нулевой линией, которую вычерчивает перо самописца при прохождении через детектор чистого газа-носителя. Время между моментом ввода пробы и прохождения максимума вещества через детектор называют временем удерживания (рис. 20). Абсолютную или обычно относитель-

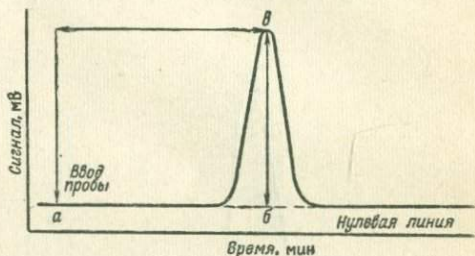


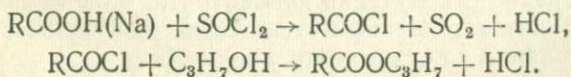
Рис. 20. Кривая проявления:
 а — б — время удерживания, отсчет от момента ввода; б — в — высота пика

ную к какому-либо стандарту величину времени удерживания используют для качественной идентификации вещества. Для количественной оценки служит высота, площадь пика или величина произведения времени удерживания на высоту пика.

Газохроматографическое определение летучих жирных кислот

Возможно раздельное количественное определение муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой и энантовой кислот.

При объеме пробы 10 мл граничная чувствительность определения по муравьиной и уксусной кислотам 0,6—0,7 мг/л (достоверность 95%). Высокая чувствительность, в том числе и для муравьиной кислоты, достигается использованием пламенно-ионизационного детектора и хроматографированием кислот в воде *n*-пропиловых эфиров. Способ включает стадию концентрирования путем упаривания исследуемой воды в роторном испарителе в щелочной среде и перевода солей кислот в эфиры действием на соли кислот (супендированных в нитробензоле, насыщенном HCl) последовательно тионилхлоридом и *n*-пропиловым спиртом:



Степень превращения кислот в эфиры 70—90% достигается 10-минутным нагреванием при температуре 68—70°, затем избыток реагентов удаляется промыванием водой; к аликвоте нитробензольного раствора добавляется внутренний стандарт и проводится хроматографирование.

Кислоты элюируются в последовательности, соответствующей возрастанию их температур кипения (рис. 21). Остающиеся следы *n*-пропилового спирта элюируются между пиком уксусной

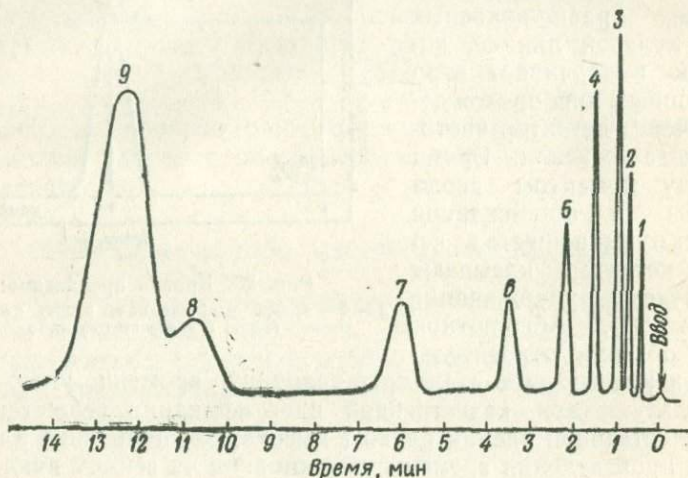


Рис. 21. Хроматограмма нитробензольного раствора *n*-пропиловых эфиров кислот.

1 — *n*-октан (внутренний стандарт); *n*-пропиловые эфиры кислот: 2 — муравьиной, 3 — уксусной; 4 — *n*-пропиловый спирт, 5 — *n*-масляной, 6 — *n*-валериановой, 7 — *n*-капроновой, 8 — *n*-энантовой; 9 — побочный продукт при этерификации

и *n*-масляной кислоты и затрудняют определение низких концентраций *n*-пропилоновой кислоты. После *n*-энантовой кислоты элюируется побочный продукт взаимодействия спирта с тионилхлоридом — предположительно дипропилсульфит.

Прямое определение по этой методике возможно для пресных вод, а также и для вод повышенной минерализации при условии предельных концентраций NaCl —10 г/л, CaCl_2 —1 г/л и NaHCO_3 —1 г/л. Относительное стандартное отклонение 5—10%.

При анализе других типов вод необходимо предварительное выделение кислот перегонкой с паром. Относительное стандартное отклонение 8—20%, а для муравьиной кислоты до 40%. Метод сочетает газохроматографическое определение в стационарной лаборатории с подготовкой пробы в полевых условиях. Для этого необходимый для анализа объем воды упаривают в щелочной среде до получения концентрата, объемом 0,5—0,7 мл, который хранят в запаянном стеклянном баллончике, либо проводят упаривание до сухого остатка.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (типа ЛХМ-7А).

Баллоны со сжатыми газами: 1) азотом, 2) водородом, 3) воздухом.

Ротационный испаритель, типа ИР.

Вакуумный насос.

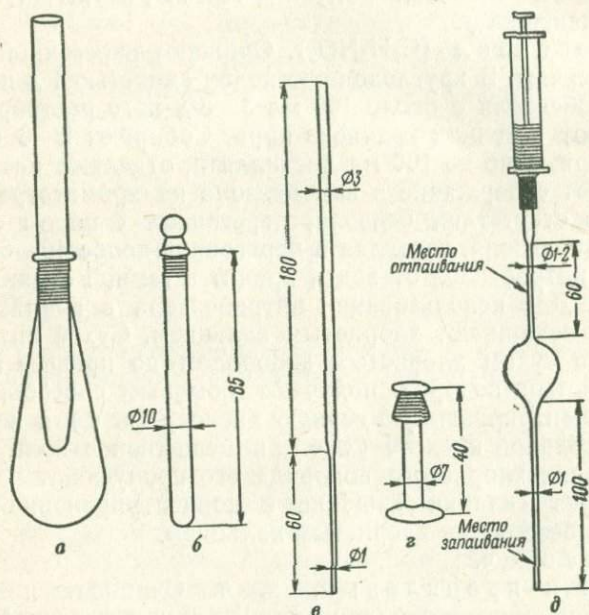


Рис. 22. Посуда для анализа.

а — колба круглодонная с пальцеобразным холодильником; *б* — пробирка для промывания экстракта; *в* — пипетка с оттянутым капиллярным концом; *г* — цилиндр для непродолжительного хранения экстракта; *д* — баллончик для длительного хранения экстракта

Ловушки с молекулярными ситами 4Å для поглощения паров воды, можно использовать 2—3 склянки Тищенко.

Колба круглодонная объемом 25 мл со стандартным шлифом (14 или 19 мм) и пальцеобразный холодильник к ней (рис. 22).

Пробирки с притертыми пробками, высота 8—9 см, диаметр 0,8 см (рис. 22, б).

Пипетки с оттянутыми капиллярными концами, откалиброванные по нитробензолу для дозирования каплями стандартных растворов (по весу) (рис. 22, в).

Цилиндры с пробками (рис. 22, г).

Баллончики стеклянные, емкостью 4—5 мл (рис. 22, д).
Пипетки на 1 и 0,3 мл, откалиброванные по нитробензолу
(по весу).

Шприц медицинский на 2 мл.

Реактивы

Кислота фосфорная, разбавленная в отношении 1 : 9.

Натрий едкий, 5%-ный раствор.

Тионилхлорид (SOCl_2) $t_{\text{кип}}$ 78—79°, d 1,64—1,65, содержание не менее 98%.

Нитробензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Очищают перегонкой с паром из кислой среды. В круглодонную колбу емкостью 1 л помещают 0,5 л нитробензола и около 100 мл 3—5%-ного раствора H_2SO_4 . Подключают источник водяного пара. Собирают 2—3 фракции, объемом примерно по 100 мл дистиллята, отделяют нитробензол и проверяют содержание в нем бензола на хроматографе. Убедившись в отсутствии бензола, перегоняют с паром основную массу нитробензола, оставляя в перегонной колбе 40—60 мл его. Отделяют нитробензол от воды, хранят в темной склянке в темном месте. Для использования нитробензола в анализе кислот препарат высушивают хлористым кальцием. Сухой нитробензол насыщается сухим хлористым водородом до привеса примерно 2%. Хлористый водород получают обычным способом, прикапывая концентрированную серную кислоту (х. ч.) к концентрированной соляной кислоте (х. ч.), помещенной в колбу Вюрца. Для осушения хлористого водорода его пропускают последовательно через склянки Тищенко с концентрированной серной кислотой и безводным хлористым кальцием.

н-Октан, х. ч.

Спирт н-пропиловый, х. ч. Очищают и осушают встряхиванием с твердым едким калием х. ч., перегонкой с добавкой свежей порции едкого калия и снова повторной перегонкой с добавкой 2—3% по весу металлического натрия. Для перегонки используют прибор с дефлегматором, собранный полностью на шлифах. Отбирают одноградусную фракцию $t_{\text{кип}}$ 96—97° при 101, 3 кПа. Для анализа может быть использован также н-пропиловый спирт квалификации хроматографически чистый.

Полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2000 (ПЭГ-2000).

Молекулярные сита 4Å. Для регенерации нагревают 1—2 ч при температуре 300° С.

Целит-545, фракция 60/80 меш или хроматон N, хромосорб W.

Ход анализа

Концентрирование и превращение кислот в н-пропиловые эфиры. Рекомендуемый по прописи объем пробы воды для исследования равен 10 мл. В таком объеме возможны определе-

ния кислот в широкой области концентраций (1—500 мг/л). Тем не менее для ориентировочной оценки необходимого объема воды можно использовать данные об общем содержании органических кислот, условно отождествляя эти содержания с содержаниями летучих кислот.

При концентрации летучих органических кислот < 1 мг/л определения возможны при использовании большего объема воды. В таком случае проводят предварительное упаривание в колбе на 100—250 мл до объема нескольких миллилитров, который переносят для окончательного упаривания в колбу на 25 мл. При концентрировании солоноватых, соленых вод и рассолов выделение кислот из концентрата необходимо производить путем перегонки с паром.

Прямое определение. Выполняется для пресных вод при содержании кислот 1—500 мг/л.

В круглодонную колбу, емкостью 25 мл, вводят 10 мл пробы подщелачивают 5—6 каплями 5%-ного раствора NaOH (около 6 мг) до величины рН 9—10 и упаривают в роторном испарителе при температуре 35—40° и давлении 1,3—2,0 кПа до солевой пленки. Прибор подключают к вакуумному масляному насосу через ловушки с молекулярными ситами 4А. Для окончательного высушивания остатка подключают дополнительную ловушку с молекулярными ситами 4А (используют только для окончательного обезвоживания), выдерживают 10 мин при той же температуре и затем 20 мин при 80—85°. К растертому стеклянной палочкой сухому остатку солей добавляют калиброванной пипеткой 0,8 мл нитробензола, насыщенного хлористым водородом, закрывают колбу пробкой-холодильником. Перемешивают встряхиванием и последовательно вводят калиброванными пипетками тионилхлорид (около 40 мг) и н-пропиловый спирт (около 90 мг). Смесь встряхивают оставляют стоять 10 мин и завершают реакцию нагреванием смеси при температуре 68—70° в течение 10 мин. По охлаждении добавляют 0,5 мл дистиллированной воды, нейтрализуют раствором 5%-ного едкого натра, переносят смесь с помощью пипетки в пробирку и удаляют водный слой. Нитробензольный раствор эфиров кислот промывают 3 раза по 0,5 мл дистиллированной водой, удаляя водный слой с помощью пипетки, и нитробензольный раствор переносят в цилиндр, аликвоту используют для ГХ-анализа. Если ГХ-определение не может быть сразу выполнено, раствор переносят в стеклянный баллончик и запаивают.

Определение с предварительным выделением кислот перегонкой с паром. Выполняется для соленых вод и рассолов при содержании кислот 1—500 мг/л.

Перегонка с паром проводится в приборе, собранном на шлифах и состоящем из круглодонной колбы объемом 100 мл, которая через насадку Вюрца соединена с нисходящим

холодильником (длина 20 см) и капельной воронкой. Пробу объемом 10 мл подкисляют 1—2 мл раствора фосфорной кислоты (1 : 9) до значения рН 1 (необходимое количество раствора фосфорной кислоты определяют в отдельной пробе, контролируя величину рН с помощью универсальной индикаторной бумаги). Для равномерного обогрева используют баню с фосфорной кислотой. Дистиллированную воду (50 мл) вводят в перегонную колбу через капельную воронку со скоростью, соответствующей скорости перегонки так, чтобы уровень в перегонной колбе оставался постоянным. Собирают объем 50—55 мл. Дистиллят подщелачивают, добавляя 5%-ный раствор NaOH каплями до рН 9—10. Величину рН контролируют, прикасаясь заплавленным концом капилляра, смоченным раствором, к универсальной индикаторной бумаге. Подщелоченный раствор упаривают в роторном испарителе до объема 5—6 мл, количественно переносят в колбу объемом 25 мл и далее все операции проводят так же, как при первом варианте.

Подготовка проб в полевых условиях. При минерализации воды до 1 г 10—100 мл исследуемой воды помещают в фарфоровую чашку, подщелачивают 5%-ным раствором NaOH до величины рН 10 (необходимое число капель раствора NaOH определяют в отдельной пробе, контролируя величину рН с помощью универсальной индикаторной бумаги). Выпаривают подщелоченный раствор на водяной бане до объема 0,5—0,7 мл. Остаток переносят в баллончик. Чашку обмывают 2—3 раза дистиллированной водой порциями по 0,5 мл и промывной раствор забирают в баллончик. Баллончик запаивают. При всех манипуляциях перенесения раствора используют медицинский шприц.

При минерализации воды более 1 г/л 10—20 мл исследуемой воды помещают в бюкс, подщелачивают 5%-ным раствором NaOH до величины рН 10 и выпаривают в сушильном шкафу при температуре 60—70°. По охлаждении плотно закрывают прогретой крышкой и хранят до анализа в стационарной лаборатории. В зависимости от минерализации пробы в лаборатории обрабатывают солевой остаток по варианту первому или второму: либо растворяют его в дистиллированной воде, количественно переносят в круглодонную колбу объемом 25 мл, выпаривают и т. д., либо предварительно выделяют кислоты перегонкой с водным паром.

Газохроматографический анализ

Количественный анализ проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют н-октан, который выходит ранее эфиров кислот.

Для количественного анализа калиброванной пипеткой отбирают 0,3 мл от 0,8 мл нитробензольного раствора эфиров кислот (см. с. 119) и переносят в цилиндр с притертой пробкой. Остав-

шуюся часть раствора хроматографируют, подбирая необходимую чувствительность прибора. По высоте пиков эфиров муравьиной и уксусной кислоты оценивают, какое надо ввести количество раствора стандарта *n*-октана. Для удобства составляют рабочую таблицу, используя данные анализа модельных растворов. Вводят калиброванной пипеткой раствор стандарта к дозе 0,3 мл, перемешивают встряхиванием и хроматографируют. Условия хроматографического анализа: температура термостата колонок 85°, термостата детектора 200°, камеры ввода 150°. Скорость потока азота 2 л/ч (по ротаметру), расход воздуха — 240 мл/мин, водорода 40 мл/мин, скорость протяжки ленты самописца прибора — 20 мм/мин. Величина пробы нитробензольного экстракта 1—3 мкл. Нитробензол выбрасывают периодически через 5—7 вводов, поднимая температуру колонки до 150—160°.

Подготовка хроматографической колонки. 1,24 г (15% от веса целита-545) ПЭГ-2000 растворяют в 40 мл ацетона, в раствор вводят 8,2 г целита. Растворитель удаляют с помощью роторного испарителя и водоструйного насоса. Готовую фазу просеивают, используя фракцию, прошедшую через сито 0,50 мм и задержавшуюся на сите 0,20 мм, и заполняют ею стальную колонку 1 м × 4 мм. Колонку стабилизируют, прогревая в токе азота.

*Приготовление растворов *n*-октана (внутреннего стандарта) в нитробензоле.* Готовят растворы с разными концентрациями *n*-октана в нитробензоле. Практически достаточно 2—3 растворов с содержанием в капле нитробензольного раствора 10—50 мкг *n*-октана. Растворы готовят в цилиндрах на 5—10 мл с пришлифованными пробками. Для приготовления растворов с указанным содержанием стандарта готовят основной раствор, добавляя к ~2,5 г нитробензола ~ 50 мг *n*-октана. Капля такого раствора, весом ~ 10 мг содержит ~ 200 мкг *n*-октана. Этот раствор используют для приготовления растворов с содержанием ~ 50 и ~ 5 мкг в капле нитробензола, дозируя в навеску нитробензола различное количество основного раствора. Навески взвешивают на аналитических весах.

Растворы стандартов по 0,2—0,3 мл хранят в запаянных баллончиках (см. рис. 22, *д*), расходуя по мере необходимости. В цилиндрах с притертыми пробками сохраняют растворы стандартов не более 2—3 дней.

Количество эфиров, эквивалентное кислотам, в объеме пробы, взятой для анализа $P_э$, вычисляют по формуле

$$P_э = \frac{P_0 \cdot h_э \cdot K_э \cdot a}{h_0 \cdot b},$$

где P_0 — масса добавки *n*-октана к 0,3 мл нитробензольного экстракта, мг; $h_э$, h_0 — высоты пиков эфира и стандарта на хроматограмме; $K_э$ — относительный к *n*-октану калибровочный

коэффициент для эфиров кислот; a — масса 0,8 мл нитробензола, мг; b — масса 0,3 мл нитробензола, мг.

Чтобы учесть фон, создаваемый примесями в реактивах (основным источником загрязнений является *n*-пропиловый спирт), проводят 5—6 холостых определений. Для этого выпаривают в колбе емкостью 25 мл 5—6 капель 5%-ного раствора едкого натра (около 6 мг) и далее проводят обработку по прописи «прямое определение» (см. с. 119). По приведенной формуле вычисляют количество эфиров кислот в холостой пробе, усредняют полученные значения и используют их при расчетах в серии опытов, выполняемых с данными реактивами.

Концентрацию кислот C (в мг/л) рассчитывают по формуле

$$C = \frac{(P_э - P_э^ф) \cdot K_k \cdot 1000}{V},$$

где $P_э$ — количество эфиров, эквивалентное кислотам в объеме пробы, взятой для анализа, мг; $P_э^ф$ — фоновое значение, мг; K_k — коэффициент пересчета эфира на кислоту; V — объем исследуемой воды, мл.

Для этого варианта расчета необходимы значения относительных калибровочных коэффициентов $K_э$. Растворы для расчета $K_э$ готовят аналогично описанию приготовления растворов *n*-октана в нитробензоле (с. 121). Приготавливают 2—3 основных раствора с различным соотношением стандарта (*n*-октана) и *n*-пропиловых эфиров кислот. Например, для приготовления двух основных растворов на аналитических весах берут навески нитробензола (по 2 мл), к которым последовательно добавляют примерно по 50 мг эфиров кислот. В один раствор вводят около 15 мг *n*-октана, в другой — 30 мг.

Рабочие растворы приготавливают, добавляя в 1 мл нитробензола 2—3 капли основного раствора. В зависимости от используемой шкалы прибора этот раствор применяют или непосредственно для хроматографирования или после разбавления нитробензолом. Хроматографируют растворы несколько раз. Измеряют из хроматограмм высоты пиков, вычисляют по каждой хроматограмме величины $K_э$ относительных к *n*-октану калибровочных коэффициентов эфиров кислот по формуле

$$K_э = \frac{Q_э \cdot h_0}{Q_0 \cdot h_э},$$

где $Q_э$, Q_0 — содержания *n*-пропилового эфира и *n*-октана в основном растворе.

Усредняют данные хроматографических измерений для каждого основного раствора, затем вычисляют $K_э$ как среднее значение для разных основных растворов.

Альтернативой может быть построение калибровочного графика по результатам анализа серии растворов кислот. На одной

из координатных осей откладывают отношения высот (площадей) пиков определяемого компонента и внутреннего стандарта, по другой — весовые отношения компонента к внутреннему стандарту. Например, готовят серию растворов с содержанием каждой кислоты 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг/л.

Приготавливают основной раствор с содержанием каждой кислоты 1 г/л. Для этого взвешивают на аналитических весах в цилиндре с притертой пробкой емкостью на 5—10 мл, содержащем 2—3 мл бидистиллята по 0,5 г каждой кислоты, количественно переносят навеску бидистиллятом в мерную колбу объемом 500 мл и доводят раствор до метки. Используют основной раствор для приготовления промежуточного раствора с содержанием 10 мг/л каждой кислоты. Рабочие растворы с содержанием 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг/л готовят, разбавляя 10, 20, 40, 60, 80 мл промежуточного раствора до 100 мл. Для приготовления растворов кислот применяют бидистиллят. Его получают перегонкой дистиллированной воды с добавкой нескольких капель концентрированного раствора перманганата натрия и 30%-ного раствора едкого натра до рН 10—12. Перегонку проводят в приборе, собранном на шлифах.

Переводят кислоты по описанной процедуре в *n*-пропиловые эфиры и хроматографируют серию растворов с добавкой одинакового количества внутреннего стандарта — *n*-октана. Полученные данные используют для построения графика.

При анализе неизвестной смеси добавляют к аликвоте нитробензолного раствора несколько капель нитробензолного раствора внутреннего стандарта с известным весовым содержанием *n*-октана. После хроматографирования смеси измеряют величину отношения высот пиков компонента и стандарта. Находят по графику по этим данным весовые отношения компонента и стандарта. Зная величину массы введенного стандарта, вычисляют количество компонента в пробе (в мг):

$$X = P_c b,$$

где P_c — масса стандарта, мг; b — величина, найденная по графику.

Нафтенновые кислоты

Для вод нефтяных месторождений характерно присутствие нафтенновых кислот. Однако почти все данные об этой группе получены при использовании недостаточно селективных методов определения.

Нафтенновые кислоты характерны для состава нефтей. Происхождение их недостаточно выяснено. В нефтях идентифицированы циклопентан-, циклогексанкарбоновые кислоты с 6—10 атомами углерода [120], а также циклопентилуксусные кислоты с 8—10 атомами углерода.

Интерес к группе кислот, выделяемых из нефтяных вод, возник давно в связи со стремлением использовать этот показатель как поисковый признак на нефть. Однако возможность выделять и идентифицировать органические кислоты, принадлежащие к различным химическим классам, стала реальностью только на базе современной аналитической техники. Эти возможности в гидрохимии еще только начинают реализоваться. Тем не менее термин «нафтеновые кислоты» укоренился в аналитической практике при исследовании нефтяных вод. Описываемые различные методики определения «нафтеновых» кислот позволяют оценивать условные группы, представленные смесями различных карбоновых кислот, причем результаты зависят как от объекта исследования, так и от применяемых методов.

Наибольшее распространение получили методы турбидиметрический и весовой [100]. В обоих методах кислоты экстрагируются петролейным эфиром из кислой среды, либо хлороформом [9]. При весовом методе петролейный эфир удаляется отгонкой и остаток взвешивается. Среднюю молекулярную массу кислот можно рассчитать, определив количество молей кислот в остатке титрометрическим методом после его растворения в спирте. Однако этот метод пригоден лишь для определения «нафтеновых» кислот при их содержании в пробе $n \cdot 10^1$ мг и имеет ограниченное применение. Турбидиметрический метод предусматривает реэкстракцию кислот в водный щелочной раствор, при подкислении которого образуется эмульсия. Он позволяет определять нафтеновые кислоты при их содержании в пробе $2 \cdot 10^{-1}$ мг.

Е. Л. Быковой предложен также капиллярно-люминесцентный метод полуколичественной оценки «нафтеновых» кислот [24]. Для выделения кислот применяют их экстракцию хлороформом из кислого раствора при рН 3, который предварительно проэкстрагирован хлороформом при рН 7. Экстракт переносят на бумажную полоску путем капиллярного поднятия при свободном испарении растворителя. Затем капиллярная вытяжка подвергается хроматографическому разделению петролейным эфиром. Голубая верхняя зона связывается с присутствием «нафтеновых» кислот. Полуколичественная оценка содержания кислот производится по высоте зоны. Метод по чувствительности сопоставим с турбидиметрическим.

М. Я. Дудова применила тонкослойную хроматографию, чтобы получить сравнительные характеристики кислот, выделенных из вод нефтяных месторождений и болотной воды, относительно некоторых индивидуальных стандартов (пальмитиновая, олеиновая кислоты), а также кислот, выделенных из нефти [46].

Выделение кислот проводилось экстракцией из подкисленных водных проб петролейным эфиром (воды нефтяных месторождений) и хлороформом из болотной воды. Было показано аналогичное поведение (положение, форма пятен) кислот, выделенных из нефти, со средней молекулярной массой 208 и 408

и кислот, выделенных из вод нефтяного месторождения, а также отличие хроматографических характеристик этих кислот от характеристик образцов стеариновой кислоты и гуминовых кислот, выделенных из болотной воды.

Различие строения «нафтеновых» кислот из вод нефтяных месторождений и вод открытых водоемов подтверждается также сравнением их ИК-спектров *, несмотря на то, что используемая схема выделения позволяет получать более узкую фракцию «нафтеновых» кислот, так как предусматривает удаление фенолов и жирных кислот [31].

ИК-спектроскопия и ГХ-анализ были использованы Дж. Девисом для сравнительной характеристики кислот из нефти и из подземных вод нафтеновых горизонтов. Органическое вещество выделялось из вод адсорбцией на активированном угле и нейтральных макропористых смолах (амберлит ХАД-2). После десорбции (хлороформ, этанол) кислые фракции выделялись с помощью щелочной обработки [164].

Автор отмечает схожесть полученных ИК- и ГХ-характеристик (метиловые эфиры) для кислот, выделенных из нефти и из вод, и высказывает предположение об относительном преобладании нафтеновых кислот в сумме выделяемых кислот из вод.

Таким образом, в настоящее время еще не накоплено достаточно данных для ответа, что представляет собой фракция «нафтеновых» кислот, выделяемая из различного типа природных вод. Тем не менее есть основания считать, что «нафтеновые» кислоты, выделяемые из вод нефтяных месторождений, генетически связаны с нефтью.

Различные авторы отмечают, что в процессе экстракции нафтеновых кислот петролейным эфиром или хлороформом из кислой среды выпадают в осадок фракции высокомолекулярных веществ кислого характера, которые собираются на границе раздела вода — органический растворитель. В зависимости от типа исследуемых вод они также могут представлять собой высокомолекулярные кислоты различного строения и происхождения. Для поверхностных вод нерастворимую фракцию обычно образуют гуминовые кислоты. Это свойство используется в ряде рекомендаций для определения гуминовых кислот [162]. Что касается нефтяных вод, то вопрос пока остается неясным.

Заслуживает внимания указание, что некоторые водные растворы органических веществ, полученные путем контактирования с нефтью не содержали нафтеновых кислот, но содержали кислые вещества, выпадающие в осадок при экстракции хлороформом, природа которых подробно не изучалась [9].

* ИК-спектры не дают возможность различать нафтеновые и парафиновые структуры.

При существующей неопределенности относительно состава нафтеновых кислот в зависимости от исследуемого типа вод и применяемых методов этот показатель целесообразно использовать лишь для получения сравнительной информации при исследовании определенного типа вод. Поэтому особых оснований для предпочтительной рекомендации того или иного метода определения нафтеновых кислот пока еще сделать нельзя. Все же представляется наиболее целесообразным для сравнительной количественной оценки «нафтеновых» кислот применять турбидиметрический метод как наиболее чувствительный, простой и широко используемый [100]. При необходимости этот метод можно сочетать с методом тонкослойной хроматографии, позволяющим качественно различать кислоты разного строения [42].

Турбидиметрический метод

Метод основан на выделении «нафтеновых» кислот из кислой среды экстракцией петролейным эфиром, реэкстракции кислот в щелочной раствор, при подкислении которого образуется эмульсия. Количественные измерения проводят визуальным сравнением со шкалой стандартных растворов, либо с помощью нефелометра. Метод позволяет определять $2 \cdot 10^{-1}$ мг нафтеновых кислот в анализируемой пробе воды.

Аппаратура

Фотоэлектроколориметр-нефелометр

Реактивы

Кислота соляная (1:1).

Кислота серная (1:10).

Натрий едкий 0,5% - ный раствор.

Натрий едкий, 5% - ный раствор.

Натрий сульфит (Na_2SO_3), ч. д. а.

Эфир петролейный, обработанный 0,5%-ным раствором едкого натра.

Иод, 0,1 н. раствор.

Крахмал, 1% - ный раствор.

В делительную воронку емкостью 100 мл помещают 50 мл петролейного эфира и 10 мл 0,5%-ного раствора едкого натра, энергично встряхивают в течение 5 мин, отделяют эфир и промывают его дистиллированной водой 2—3 раза по 10—15 мл. Аналогичным образом очищают отработанный петролейный эфир для повторного использования.

Ход анализа

В делительную воронку помещают 500—1000 мл прозрачной анализируемой воды, подкисляют раствором H_2SO_4 (1:10) в присутствии метилового оранжевого, прибавляют 25—30 мл петро-

лейного эфира и дважды экстрагируют петролейным эфиром, порциями 25—30 мл в течение 2—3 мин. Эфирные экстракты переносят в делительную воронку емкостью на 100 мл и кислоты реэкстрагируют 10 мл 0,5%-ного раствора NaOH в течение 2—3 мин. Щелочной раствор переносят в стаканчик емкостью 25 мл и фильтруют в пробирку через фильтр «белая лента», предварительно обработанный щелочным раствором.

Фильтрат должен быть прозрачным; в противном случае фильтрование повторяют. К прозрачному фильтрату добавляют 10 капель раствора HCl (1:1) и через 15 мин сравнивают с одновременно приготовленной шкалой стандартных растворов визуальнo, либо при помощи нефелометра. В последнем случае содержание нафтеновых кислот определяют по градуировочной кривой, которую строят, нефелометрируя стандартные растворы.

Примечания. 1. Мутную воду фильтруют через фильтр, промытый 0,5%-ным раствором едкого натра и дистиллированной водой.

2. При определении нафтеновых кислот в водах, содержащих сероводород, анализируемую воду подкисляют H_2SO_4 (1:10) в присутствии метилового оранжевого и продувают через него воздух в течение 5 мин; добавляют 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и 0,1 н. раствора иода до появления синей окраски. Раствор обесцвечивают добавлением небольшого количества кристаллического сульфита натрия, приливают 40—50 мл 5%-ного раствора NaOH и хорошо перемешивают. После отстаивания осадка раствор отфильтровывают через фильтр, промытый 0,5%-ным раствором едкого натра и дистиллированной водой.

3. При экстракции петролейным эфиром могут осаждаться нерастворимые вещества, которые собираются на границе раздела вода — органический растворитель. В таких случаях проводят не менее трех экстракций и объединенные вытяжки петролейного эфира фильтруют через сухой фильтр «белая лента». Фильтрат переносят в делительную воронку, отделяют, если необходимо, водный слой и далее проводят все операции, как указано выше.

Выделение нафтеновых кислот для приготовления стандартных растворов. Нафтеновые кислоты выделяют из нефти или нефтепродуктов обработкой раствором щелочи. Из щелочного раствора кислоты высаживают подкислением и очищают. Очистку выполняют следующим образом. 5—10 г сырого продукта нафтеновых кислот помещают в круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, добавляют 50 мл 1%-ного спиртового раствора едкого кали. Кипятят раствор 40—50 мин, разбавляют 50 мл дистиллированной воды. Нерастворимые в водно-спиртовой щелочи продукты экстрагируют в делительной воронке петролейным эфиром 3 раза по 50 мл. Водно-спиртовой щелочной раствор концентрируют отгонкой

растворителей. Остаток подкисляют и экстрагируют выделившийся маслообразный продукт петролейным эфиром 3 раза по 50 мл. Промывают эфирный слой насыщенным раствором хлористого натрия до нейтральной реакции промывного раствора, сушат безводным сульфатом натрия или сульфатом магния, отгоняют петролейный эфир и высушивают остаток нафтенных кислот при температуре 120° С.

Приготовление шкалы стандартных растворов. Взвешивают на аналитических весах в мерной колбе емкостью 100 мл, около 0,5 г нафтенных кислот, добавляют 25 мл воды, несколько капель 1%-ного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 0,5%-ным раствором едкого натра. Щелочный раствор добавляют небольшими порциями при встряхивании до появления устойчивой розовой окраски, затем вводят еще дополнительно 20—25 мл и доводят раствор до метки дистиллированной водой. 2 мл полученного раствора переносят в колбу емкостью 100 мл и разбавляют дистиллированной водой до метки. 1 мл такого раствора содержит около 0,1 мг нафтенных кислот. Для приготовления шкалы отмеривают 2, 3, 4, 5 мл или более приготовленного раствора в пробирки и доводят объем до 10 мл дистиллированной водой. В каждую пробирку прибавляют по 5 капель раствора HCl (1 : 1) и перемешивают. Растворы используют для визуального сравнения или построения градуировочной кривой. Полученные результаты округляют до двух значащих цифр.

Метод тонкослойной хроматографии

Метод позволяет получать хроматографические характеристики нафтенных кислот, выделяемых из образцов исследуемых вод и сравнивать их с таковыми для стандартных образцов нафтенных, гуминовых, высокомолекулярных жирных кислот. Метод разработан М. Я. Дудовой [42; 46]. Он основан на хроматографировании концентрата кислот в тонком закрепленном слое силикагеля при использовании различных систем растворителей и проявителей.

Аппаратура

Прибор для перегонки, собранный на шлифах, состоящий из набора круглодонных колб различной емкости, водяного холодильника, переходника и колбы-приемника.

Хроматографическая камера. Используют подходящий по размеру пластинки стеклянный сосуд любой формы с плоским дном. Сосуд закрывают шлифованным стеклом. Высота сосуда 20—25 см.

Реактивы

Кислота серная, водный раствор (1 : 10).

Кислота серная, эфирный раствор (1 : 4).

Кислота фосфорномолибденовая
($H_7 [P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$) 10%-ный раствор в спирте.

Натрий едкий, 0,5%-ный раствор.

Иод кристаллический.

Бензол.

Кислота уксусная.

Петролейный эфир, обработанный 0,5%-ным раствором едкого натра (см. стр. 126).

Спирт н-бутиловый.

Спирт метиловый.

Спирт этиловый, ректификат.

Пластинки стеклянные (6×18 см) с закрепленным слоем силикагеля. 15 г силикагеля, КСК, прошедшего через сито 0,10 мм и 0,9 г гипса растирают в фарфоровой ступке с 28 мл дистиллированной воды до получения однородной пасты, не содержащей пузырьков воздуха, затем добавляют еще 12 мл воды. Всю процедуру проводят за 1—2 мин и сорбционную массу тотчас наносят на сухие чистые пластинки, распределяя ее равномерно по всей поверхности. На одну пластинку требуется около 10 г сорбционной массы. Выдерживают пластинки в течение 12 ч на воздухе, хранят в эксикаторе над хлористым кальцием.

Для приготовления пасты используют медицинский гипс или гипс, специально приготовленный: раствор 11,1 г хлористого кальция (безводного) в 100 мл дистиллированной воды смешивают при 70—80° с раствором 5,3 мл концентрированной серной кислоты в 100 мл воды. Отделяют осадок сульфата кальция, промывают его водой до нейтральной реакции и сушат в течение 48 ч при температуре 115—120° С.

Ход анализа

Необходимый объем воды устанавливают из расчета, чтобы количество кислот в нем соответствовало 20—160 мкг. Для этого используют данные, полученные с помощью турбидиметрического метода.

Для выделения «нафтеновых» кислот применяют процедуру, аналогичную процедуре турбидиметрического метода. Величину рН среды контролируют с помощью универсальной индикаторной бумаги. Используют следующую последовательность операций: экстрагируют органические кислоты из кислого раствора петролейным эфиром, затем реэкстрагируют их из петролейного эфира 0,5%-ным раствором едкого натра. Это позволяет отделить органические кислоты от других соединений, растворимых в петролейном эфире и нерастворимых в щелочном растворе. Полученный щелочной раствор подкисляют до рН 3—4 и экстрагируют кислоты снова петролейным эфиром, аналогично начальной процедуре. Эфирный экстракт промывают дистиллированной водой и концентрируют полученный раствор примерно до 0,05 мл,

удаляя петролейный эфир на водяной бане в приборе для перегонки.

Остаток наносят с помощью капилляра на хроматографическую пластинку, капая раствор небольшими порциями в одну точку, на расстоянии 15 мм от края пластинки (линия старта). Одновременно на линию старта наносят аналогичным образом растворы свидетелей на расстоянии между пробами 10 мм. В качестве свидетелей используют образцы кислот, представляющих

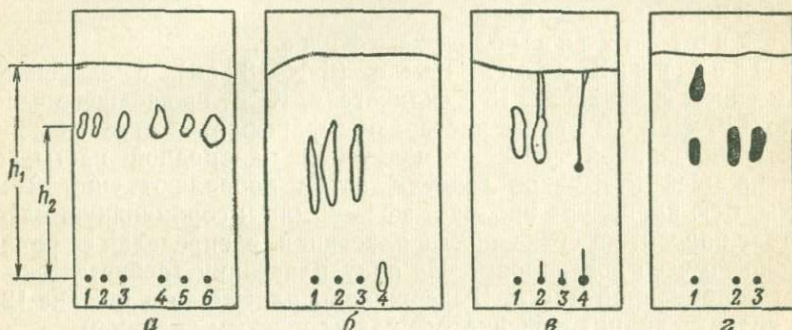


Рис. 23. Хроматограммы кислот из различных объектов.

а — система растворителей *n*-бутанол — этанол — вода (6:4:4); 1, 2 — нафтеновые кислоты, выделенные из нефти (М 280 и 408), 3—6 — кислоты, выделенные из вод нефтяного месторождения Норю; *б* — система растворителей *n*-бутанол — этанол — вода (15:4:1); 1 и 2 — нафтеновые кислоты, выделенные из нефти (М 280 и 408), 3 — кислоты, выделенные из вод нефтяного месторождения Норю, 4 — стеариновая кислота; *в* — система растворителей *n*-бутанол — этанол — вода (6:4:1); 1 — кислоты из вод нефтяного месторождения Норю, 2 — оленовая кислота, 3 и 4 — хлороформные экстракты болотной воды, полученные при значениях pH 7, 5 и 3 соответственно; *г* — система растворителей бензол — метанол — уксусная кислота (45:8:4); 1 — образец гуминовой кислоты (фракция, растворимая в хлороформе), 2 — хлороформный экстракт из болотной воды, полученный при pH 3, 3 — то же, после предварительного удаления хлороформом веществ нейтрального характера при pH 7,5

интерес для сравнения: нафтеновые кислоты, выделенные из нефти, гуминовые кислоты, различные кислоты жирного ряда и др. (рис. 23). Пластинку помещают вертикально в хроматографическую камеру, в которую вводят ту или иную систему растворителей: *n*-бутанол — этанол — вода (6:4:4) или бензол — метанол — уксусная кислота (45:8:4). Добавляют такой объем смеси, чтобы пластинка погружалась в раствор на 5 мм. Для ускорения насыщения камеры парами растворителя к стенке камеры прикрепляют смоченный растворителем лист фильтровальной бумаги, конец которого также погружают в раствор.

Выдерживают пластинку в камере пока фронт растворителей поднимется на 10—11 см, затем пластинку вынимают, выдерживают для испарения растворителей сначала в вытяжном шкафу, а затем в сушильном (2—3 ч) при температуре 110°.

Для проявления используют 1) раствор серной кислоты в эфире (1:4) с последующим нагреванием при 120° С; кислоты проявляются в виде темных пятен на сером фоне; 2) 10%-ный

раствор фосфорномолибденовой кислоты в спирте, с последующим нагреванием при температуре 100°; 3) пары иода.

Сравнивают положение пятен кислот, выделенных из исследуемой воды и взятых в качестве свидетеля кислот, а также отношение кислот к разным проявителям и делают заключение об их идентичности или отличии от свидетелей.

В системе *n*-бутанол — этанол — вода (6:4:1) гуминовые кислоты остаются на старте, нафтеновые кислоты, выделенные из нефти, незначительно отстают от фронта растворителя ($Rf = 0,77$)*. Одинаковое положение с ними занимает олеиновая кислота, которую можно обнаружить при проявлении парами иода в отличие от нафтенных кислот, не проявляемых в этих условиях. В более полярной системе бензол — метанол — уксусная кислота (45:8:4) перемещаются и гуминовые кислоты (см. рис. 23).

Гумусовые кислоты

Термин гумусовые кислоты применен здесь для общей характеристики кислот гумусовых веществ [65]. Гумусовые вещества образуются в процессах химической и главным образом биохимической трансформации органических остатков. Главной частью их являются высокомолекулярные органические кислоты сложного и непостоянного состава. Наиболее принято в настоящее время разделять их на гуминовые и фульвокислоты по растворимости в воде, щелочных и кислых растворах. Гуминовыми кислотами называют фракцию, осаждаемую из водных растворов минеральными кислотами. Эта фракция представляет собой темноокрашенное вещество от светло-бурого до темно-коричневого, почти черного, цвета.

Фульвокислотами называют фракцию гумусовых кислот, остающуюся в растворе после осаждения минеральными кислотами фракции гуминовых кислот и имеющую желтую или красноватую окраску. Гуминовые кислоты характеризуются следующим элементным составом: С 50—62%; Н 2,8—6,6%; О 31—40%; N 2,6—6,0%. Для фульвокислот характерны более низкие содержания углерода и водорода и более высокие кислорода: С 40—52%; Н — 4—6%; О 40—48%; N 2—6%.

Полученные в последнее время данные свидетельствуют о том, что в образовании сложных молекул гумусовых кислот могут участвовать различные органические соединения растительного и животного происхождения, подвергающиеся в процессе гумификации сложным биохимическим и физико-химическим превращениям. Так, при гидролитическом расщеплении кислот гумуса

* Величина Rf данного вещества представляет собой отношение расстояния от старта до середины пятна h_2 к расстоянию, пройденному за то же время фронтом растворителя h_1 (см. рис. 23).

обнаруживают различные аминокислоты, сахара, пуриновые и пиримидиновые основания, полифенолы и др.

При исследовании дисперсных органических веществ пород по принятой в настоящее время схеме в составе обычно выделяемой фракции гуминовых кислот могут быть компоненты, образовавшиеся сразу в процессе трансформации биогенных остатков, а также компоненты, возникшие в результате вторичного окисления при выветривании пород.

Таким образом, термины: гумусовые кислоты, гуминовые и фульвокислоты являются очень емкими понятиями, включающими генетически разнородные вещества, состав и строение которых определяются как исходным материалом и первичными условиями образования, так и последующей геологической историей. Пока нет достаточных данных о распределении в природных водах гумусовых кислот, так как отсутствуют подходящие аналитические методы их определения. По данным, полученным разными методами, содержания гумусовых кислот в поверхностных континентальных водах колеблются, составляя для речных вод $n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^0$ мг/л и достигая $n \cdot 10^1$ — $n \cdot 10^2$ мг/л в заболоченных водах. Дать оценку пределов содержаний гумусовых кислот в подземных водах трудно, так как надежные данные отсутствуют. Гумусовые кислоты полидисперсны.

Применение метода гель-фильтрации к изучению гумусовых кислот поверхностных вод показало присутствие фракций с молекулярными массами в интервале 100 000—200 000 [171]. Для отдельных объектов также проведена примерная оценка распределения окрашенных органических веществ вод по фракциям [118]. Например, по данным фракционирования, на сефадексах молекулярные массы растворенных окрашенных органических веществ истока р. Москвы < 1500 составили 50%, 1500—5000—4%, 5000—50 000 — 35%, > 50 000 — 11%.

Гумусовые кислоты способны связывать химические элементы в комплексы или адсорбционно. Гумусовые кислоты и их соединения с различными элементами обладают коллоидной или истинной растворимостью в воде, меняющейся в зависимости от рН среды. Так, гуминовые кислоты образуют растворимые соли с одновалентными катионами: К, Na, NH_4 , Li и нерастворимые — с двухвалентными катионами: Ca, Ba, Mg, также трехвалентными: Fe и Al. Соли фульвокислот с катионами Ca и Mg растворимы в воде, с катионами Fe и Al — нерастворимы в нейтральной среде, но растворимы в кислой или щелочной.

Свойства гумусовых кислот — связывать и транспортировать химические элементы в растворах — привлекают к ним пристальное внимание, как активным участникам процессов миграции и концентрации элементов, а также определяют важность оценки их содержания в водах, используемых для питьевого и технического водоснабжения. Применяемые аналитические методы определения гумусовых кислот отличаются по способу выделения

гумусовых кислот из водных растворов и по приемам конечного измерения. Большинство используемых методов позволяют получить условную информацию о тех или иных фракциях гумусовых кислот и могут быть использованы лишь для сравнительной оценки при исследовании определенного типа вод.

Для концентрирования гумусовых веществ используют разную технику: выпаривание, вымораживание, адсорбцию, экстракцию. При конечных измерениях определяют окисляемость, оптическую плотность, либо применяют гравиметрическое окончание.

В известных примерах оксидиметрических методов гуминовые кислоты определяют по окисляемости после их высаживания из концентрата, получаемого упариванием исследуемой воды в 10—20 раз, а фульвокислоты в фильтрате [130], либо по разности окисляемости исходного раствора и раствора после осаждения гуминовых кислот на адсорбционной колонне с вофатитом Е [182]. Спектрофотометрические методы основаны на измерении поглощения кислых, щелочных растворов для некоторых произвольно выбранных длин волн в области 220—750 нм, в которой спектры поглощения гуминовых и фульвокислот выглядят как пологие кривые без четко выраженных максимумов. Наиболее часто оптическую плотность измеряют при λ 420, 465, 665 нм. Коэффициенты погашения сильно зависят от рН раствора и для фульвокислот в 5—10 раз меньше, чем для гуминовых кислот.

Выбор стандарта для градуировочного графика имеет большое значение, поскольку коэффициенты погашения отличаются для гуминовых кислот различного происхождения. При гидрохимических исследованиях наиболее достоверные результаты могут быть получены с использованием стандартов, выделяемых из исследуемых вод в условиях строго повторяющих аналитическую процедуру подготовки пробы. Известны также приемы, позволяющие избежать применения стандарта. Например, используют метод, по которому достаточно измерить оптические плотности при двух длинах волн, расчет ведется по формуле, в которую вводят экспериментально найденные коэффициенты*. Однако такой подход имеет ограниченное применение. Указанный вариант количественного анализа рекомендуется в методике определения гуминовых кислот, после их выделения в результате последовательных операций: выпаривания исследуемой пробы воды (1 л), экстракции сухого остатка 0,1 н. раствором пирофосфата натрия, высаживания гуминовых кислот подкислением [109].

В ряде методик, предусматривающих спектрофотометрическое окончание, предлагается выделять гумусовые кислоты,

* Подход основан на представлении о гуминовых кислотах как сложных двухкомпонентных смесях.

встряхивая исследуемую воду с полярными органическими растворителями (бутиловый и амиловые спирты). При этом часть гумусовых кислот переходит в раствор, часть выпадает в осадок, собирающийся на границе двух фаз. Растворимые и нерастворимые в экстрагенте гумусовые кислоты могут определяться отдельно после реэкстракции 0,5%-ным раствором едкого натра [162; 176]. В зависимости от деталей аналитической процедуры эти методы предполагают определение тех или иных фракций гумусовых кислот; целесообразно их привлечение для сравнительных исследований одного типа вод. Д. Халупа указывает, что использование градуировочной кривой, полученной на стандартных препаратах, при анализе различных природных вод дает плохие результаты, и отмечает необходимость эмпирической корректировки на основе соотношений между оптической плотностью, окисляемостью и концентрацией [162].

При исследовании подземных вод описан аналогичный прием выделения гуминовых кислот в виде осадка, выпадающего при встряхивании исследуемой воды с хлороформом. Количественные измерения проводят, определяя оптическую плотность гуминовых кислот в 5%-ном растворе NaOH с помощью фотоэлектроколориметра. В качестве стандарта используют гуминовые кислоты, выделенные из почв [9].

Указанные методы определения гумусовых кислот имеют сравнительную ценность и являются в большей или меньшей мере условными. Такая ситуация связана со сложностью объекта исследования, трудностями концентрирования гумусовых кислот из водных растворов и получения подходящего стандарта для построения градуировочной кривой для количественных определений. В последнее время все шире начинает привлекаться хроматографическая техника для концентрирования и фракционирования гумусовых веществ из вод: адсорбция на угле, различных ионитах, гель-фильтрация. Привлечение ее весьма перспективно в аналитических методиках.

Описано использование активированного угля для аналитического определения фульвокислот [134]. Определение гуминовых кислот и фульвокислот в высокоцветных пресных водах, предусматривающее отделение фульвокислот от мешающих компонентов, достигается сочетанием техники вымораживания и адсорбционной хроматографии [117]. Исследуемый объем воды концентрируют вымораживанием в статических условиях в 10—20 раз. Гуминовые кислоты выделяют из концентрата подкислением минеральной кислотой. Фильтрат после отделения гуминовых кислот пропускают через угольную колонку.

Для селективного выделения фульвокислот используют процедуру по Форситу [167], предусматривающую предварительную десорбцию соответствующих органических веществ различными растворами и элюацию фульвокислот разбавленным щелочным раствором [134].

Исследования по использованию ионитов для сорбции гумусовых кислот показали, что сильноосновные аниониты с микропористой структурой сорбируют гумусовые кислоты практически необратимо. Более подходящими являются слабоосновные макропористые аниониты [151], причем сорбция на ионитах такого типа определяется, видимо, в значительной степени молекулярным механизмом. Удачным оказалось использование анионообменных целлюлоз для концентрирования гумусовых кислот из природных растворов, описанное в работах Н. К. Семеновой [111; 112; 113] и И. С. Сироткиной, Г. М. Варшал, Ю. Ю. Лурье [116].

Приводим вариант метода, разработанного Н. К. Семеновой на кафедре органической химии Всесоюзной ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева. Примененная техника подходит для суммарного определения гумусовых кислот, а также их фракций, кроме того, позволяет оценить долю гумусовых кислот, комплексно связанных с элементами, и общее содержание железа.

Относительная простота накопления гумусовых кислот обеспечивает получение надежных стандартов для градуировки и при необходимости возможность дальнейших детальных исследований состава гумусовых кислот.

*Определение общего содержания гумусовых кислот**

Метод основан на выделении и концентрировании гумусовых кислот на целлюлозных анионообменниках и фотометрическом окончании определения. Одновременно возможно определение общего содержания железа в виде Fe^{3+} [113]. Концентрирование гумусовых кислот осуществляется путем фильтрации определенного объема исследуемой воды через слой диэтиламиноэтилцеллюлозного порошка в ОН-форме. Одновременно на анионите сорбируются разные формы железа и других элементов (Cu, Ni, Pb, Co и т. д.): комплексные соединения с гумусовыми кислотами, взвешенные окислы и гидраты окислов.

Гумусовые кислоты элюируют с анионообменника 0,1—0,5 н. водным раствором NaOH в два приема. Сначала вымывают свободные гумусовые кислоты. Затем промывают сорбент 0,2—0,5 н. раствором H_2SO_4 для удаления железа и других элементов. Вторичная обработка щелочным раствором позволяет элюировать гумусовые кислоты, освобожденные от железа и других элементов.

Поскольку гумусовые кислоты и соединения железа (III) окрашены, а сорбент бесцветен, за процессом сорбции — десорбции

* Описание общего определения гумусовых кислот и отдельного определения гуминовых кислот и фульвокислот составлено по материалам Н. К. Семеновой.

наблюдают визуально. Содержание кислот определяют по градуировочной кривой. Стандарты для построения градуировочной кривой получают путем препаративного выделения гумусовых кислот из исследуемого объекта, используя ту же последовательность операций, что и при аналитических определениях. Одновременно в кислом элюате можно определить содержание железа любым колориметрическим способом.

Метод применим к водам с минерализацией до 30 г/л, рН 3,5—8 и цветностью от единиц до сотен градусов.

А п п а р а т у р а

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56, ФЭК-57.

Вакуумный насос.

Воронки фильтрующие с пластинкой из пористого стекла № 1 или № 2 с различным диаметром пластинок (20, 30, 40, 50, 60 мм).

Р е а к т и в ы

Кислота серная, 0,2 н. раствор.

Кислота серная, 0,5 н. раствор.

Натр едкий, 0,5 н. раствор.

Диэтиламиноэтилцеллюлоза (ДЕАЕ) (препарат ВНР или ДЕ-32; Англия). Для перевода С1-формы готового препарата в ОН-форму проводят обработку его щелочным раствором: 1—1,5 г порошка ДЕАЕ перемешивают в стакане с 20 мл 0,5 н. раствора NaOH. Через час суспензию переносят на фильтрующую воронку с диаметром 20—30 мм, вставленную в колбу Бунзена. На дно воронки помещают дополнительно фильтр из обыкновенной фильтровальной бумаги. Отсасывают окрашенный щелочной раствор и продолжают промывание адсорбента щелочным раствором до обесцвечивания промывного раствора. Затем отмывают щелочь дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Высота слоя набухшего сорбента 8—10 мм.

Смола катионообменная, КБ-4П-2 в Н-форме. Для перевода готового препарата из солевой формы в Н-форму порцию смолы заливают пятикратным по объему количеством насыщенного раствора хлористого натрия. Оставляют для набухания на сутки. После этого раствор декантируют, переносят смолу в делительную воронку, в которой промывают ее не менее чем пять раз раствором 5%-ной HCl. Каждый раз катионит взбалтывают с раствором и оставляют в контакте с ним на 2 ч при периодическом перемешивании. Объемы промывающих растворов должны быть в 30 раз больше объема смолы. Затем промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. В заключение катионит переносят

на воронку Бюхнера, отфильтровывают, подсушивают на фильтровальной бумаге до такого состояния, чтобы зерна отделялись друг от друга. Подготовленную смолу хранят в банке с притертой пробкой [1].

Ход анализа

Концентрирование на ДЕАЕ. Необходимый объем воды для анализа оценивают по ее цветности:

Цветность воды в градусах платино-кобальтовой шкалы	Объем пробы исследуемой воды, л
>50	0,5
20—50	1,0
<20	1,5—2

Через подготовленный сорбент (ДЕАЕ в ОН-форме), находящийся в фильтрующей воронке, пропускают исследуемый объем воды со скоростью 2—3 мл в минуту на квадратный сантиметр поверхности фильтра. При этом следят, чтобы сорбент не отставал от стенок воронки. После пропускания необходимого количества исследуемой воды сорбент промывают 5—10-кратным объемом дистиллированной воды по отношению к объему сорбента, поверхность его выравнивают и покрывают кружком фильтровальной бумаги.

Элюирование свободных гумусовых кислот. В воронку с сорбентом вносят 2—3 мл 0,5 н. раствора NaOH. Через несколько минут подключают вакуум и промывают сорбент свежими порциями 0,5 н. раствора NaOH, следя за тем, чтобы слой сорбента был покрыт раствором. Промывание продолжают до обесцвечивания элюата. Элюат переносят в мерную колбу, ополаскивают тем же раствором едкого натра колбу Бунзена, подсоединяют его к основной массе элюата и доводят тем же щелочным раствором до метки. Измеряют оптическую плотность раствора при λ 465 нм (или другой длине волны в диапазоне 430—465 нм) в кювете с толщиной слоя 1 см и находят по градуировочному графику количество кислот в 1 мл элюата. Содержание гумусовых кислот X (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV_1}{V},$$

где C — содержание гумусовых кислот, найденное по градуировочной кривой, мг/мл; V_1 — объем щелочного элюата, мл; V — объем исследуемой воды, л.

Элюирование железа (III) и других элементов. Сорбент отмывают предварительно от щелочи дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Затем вымывают железо (III) и другие катионы 0,2—0,5 н. раствором H_2SO_4 . При этом

десорбируются все формы железа, в том числе в раствор переходит железо, комплексно связанное с гумусовыми кислотами. Промывание сорбента продолжают до отрицательной реакции на железо с роданидом калия. Затем дополнительно промывают еще 10 мл раствора кислоты. Объединенный элюат количественно переносят в мерную колбу и доводят раствором кислоты до метки. Полученный раствор используют для определения железа.

Элюирование «связанных» гумусовых кислот. Производят повторную щелочную обработку сорбента после кислотной. Сорбент предварительно отмывают от кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Гумусовые кислоты элюируют 0,5 н. раствором NaOH и содержание кислот определяют аналогично вышеописанной процедуре.

Выделение гумусовых кислот для приготовления стандартных растворов. Препаративно выделяют 5—15 мг гумусовых кислот, используя ту же процедуру концентрирования, что и при аналитическом определении.

В зависимости от цветности воды необходимы различные объемы пробы исследуемой воды

Цветность воды в градусах платино-кобальтовой шкалы	Объем пробы исследуемой воды, л
> 100	5—7
50—100	7—10
20—50	10—15
< 20	15—20

Высота слоя ДЕАЕ в ОН-форме на фильтрующей воронке не менее 20—30 мм.

Щелочный элюат, содержащий гумусовые кислоты, для удаления щелочи пропускают через катионит КБ-4П-2 в Н-форме. Используют 4 г набухшей смолы на 10 мл элюата. Высоту слоя катионита устанавливают не менее 100—150 мм, скорость фильтрации 1 мл в минуту на 1 см² поверхности сорбента. Катионит помещают в колонку, в качестве которой может быть использована трубка с оттянутым концом, размером 25 × 1,5 см или 30 × 3 см. В оттянутый конец помещают комочек обезжиренной ваты, которую покрывают кружком фильтровальной бумаги и на поверхность бумаги насыпают смолу. Для более полного удаления щелочи повторно фильтруют раствор через колонку со свежей порцией катионита. Полученный раствор переносят в чашку Петри, воду испаряют в сушильном шкафу при температуре 30—35°.

Если объем раствора превышает 100 мл, проводят предварительное концентрирование вымораживанием. Для этого раствор переносят в фарфоровую чашку, ставят ее на подставку из пенопласта, имеющую углубление, и выдерживают раствор в течение нескольких часов в холодильнике при температуре

минус 3—5°С. Корку бесцветного льда удаляют, окрашенный раствор переносят в чашку Петри и испаряют воду при 30—35° в сушильном шкафу. Для окончательного обезвоживания препарат растирают в агатовой ступке и высушивают в вакууме над фосфорным ангидридом при температуре 35° до постоянного веса.

Приготовление шкалы стандартных растворов для построения градуировочной кривой. Готовят основной раствор с содержанием 0,5 мг гумусовых кислот в 1 мл раствора. Для этого взвешивают на аналитических весах в стаканчике 12,5 мг препарата гумусовых кислот, добавляют 10 мл 0,5 н. раствора NaOH. После растворения навески переносят раствор в мерную колбу на 25 мл и доводят щелочным раствором до метки. Готовят шкалу стандартных растворов с содержанием гумусовых кислот 0,0005; 0,005; 0,010; 0,025; 0,05; 0,10; 0,25 мг/мл. Для приготовления растворов с содержанием 0,05; 0,10 и 0,25 мг/л разбавляют соответственно 1,0; 2,0 и 5,0 мл основного раствора в мерных колбочках на 10 мл 0,5 н. раствором щелочи. Эти растворы используют также для приготовления стандартных растворов с более низкой концентрацией.

Оптическую плотность растворов с содержанием 0,0005 и 0,005 мг/мл измеряют в кювете с толщиной слоя 10 см, а с содержанием 0,01—0,25 мг/л в кювете с толщиной слоя 1 см при 465 нм или другой длине волны в диапазоне 430—465 нм. График строят в координатах: оптическая плотность — количество кислот (в мг/мл).

Раздельное определение гуминовых кислот и фульвокислот

Разделение суммы гумусовых кислот на фракции гуминовых кислот и фульвокислот основано на свойстве гуминовых кислот осаждаться из водного раствора в кислой среде.

Щелочной десорбат гумусовых кислот, первоначально сконцентрированных на ДЕАЕ, подкисляют, отделяют выпавший осадок гуминовых кислот, растворяют его в 0,1 н. растворе едкого натра и измеряют оптическую плотность щелочного раствора. Для определения фульвокислот кислый фильтрат после отделения гуминовых кислот подщелачивают до определенного значения рН (~13) и измеряют оптическую плотность щелочного раствора. Содержания гуминовых кислот и фульвокислот находят по градуировочным графикам, для построения которых используют стандарты, выделенные препаративным путем.

Аппаратура

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56, ФЭК-57.
Вакуумный насос.

Воронки фильтрующие с пластинками из пористого стекла № 1 или № 2 с различным диаметром пластинок (20, 30, 40, 50, 60 мм).

Центрифуга лабораторная со скоростями вращения 3—4 тыс. об/мин.

Реактивы

Кислота серная, 40%-ный раствор.

Кислота серная, 10%-ный раствор.

Натр едкий, 0,1 н. раствор.

Натр едкий, 5%-ный раствор.

Барий гидрат окиси, кристаллический, ч. д. а. ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Натрий сернокислый (Na_2SO_4), безводный ч. д. а.

Натрий сернокислый (Na_2SO_4), 10%-ный раствор.

Натрий сернокислый (Na_2SO_4), 6%-ный раствор.

Смола катионообменная КБ-4П-2 в Н-форме. Подготовку смолы см. с. 136.

Смола анионообменная АН-22 в ОН-форме. Для перевода продажного препарата из С1-формы в ОН-форму анионит обрабатывают насыщенным раствором хлористого натрия так же, как и катионит. Раствор декантируют, переносят набухший анионит в делительную воронку и промывают 2%-ным раствором соляной кислоты до отрицательной пробы на ион железа. Затем анионит промывают десятикратным объемом дистиллированной воды, 5%-ным раствором карбоната натрия и 10%-ным раствором карбоната натрия до отрицательной реакции в фильтрате на хлор ион. В заключение анионит промывают дистиллированной водой. Подготовленный анионит хранят в банке с притертой пробкой под слоем воды. Перед использованием подсушивают на фильтровальной бумаге до такого состояния, чтобы зерна отделялись друг от друга, и загружают в колонку [1].

Ход анализа

Разделение гумусовых кислот на гуминовые и фульвокислоты. Прежде чем начать обработку щелочного десорбата гумусовых кислот, в отдельной пробе проверяют присутствие в нем осаждаемой фракции. Для этого к 2—3 каплям десорбата добавляют 2 капли 10%-ного раствора H_2SO_4 . Если через час осадок не появляется и раствор не мутнеет, это говорит об отсутствии фракции гуминовых кислот. При положительной пробе приступают к разделению.

К щелочному десорбату гумусовых кислот, снятых с ДЕАЕ, добавляют 3% (по отношению к весу раствора) порошкообразного сернокислого натрия (способствует коагуляции осадка) и затем подкисляют раствор 40%-ной H_2SO_4 до рН 1—2. Смесь оставляют на 6—8 ч в холодном месте. Выпавший осадок отделяют центрифугированием или фильтрованием, промывают 3—5-кратными объемами 6%-ного раствора Na_2SO_4 до обесцвечивания промывного раствора. Промывной раствор присоединяют к основному раствору фульвокислот. В осадке определяют гуминовые кислоты, в растворе — фульвокислоты.

Определение гуминовых кислот. К отмытому осадку гуминовых кислот добавляют 0,1 н. раствор $NaOH$ до растворения осадка, переносят раствор в мерную колбу соответствующего размера, доводят тем же щелочным раствором до метки, измеряют оптическую плотность раствора и находят по градуировочному графику количество кислот в 1 мл элюата. Содержание гуминовых кислот X (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV_f}{V},$$

где C — содержание гуминовых кислот, найденное по градуировочному графику, мг/мл; V_1 — объем раствора гумусовых кислот, мл; V — объем исследуемой воды, л.

Определение фульвокислот. Подщелачивают кислый раствор 5%-ным раствором $NaOH$ до значения рН 13, измеряют точно общий объем раствора и его оптическую плотность. Содержание фульвокислот X (в мг/л) вычисляют аналогично расчету гуминовых кислот, используя данные градуировочного графика.

Приготовление стандартных растворов. Выделяют по 5—10 мг гуминовых кислот и фульвокислот. Накапливают необходимое для разделения количество гумусовых кислот согласно прописи на с. 138.

Гуминовые кислоты выделяют из щелочного десорбата, снятого с ДЕАЕ, добавляя к нему 3% (к весу раствора) порошкообразного сернокислого натрия и затем подкисляют раствор 40%-ной H_2SO_4 до рН 1—2 (на 100 мл щелочного раствора требуется примерно 5 мл раствора кислоты). Для коагуляции кислот смесь оставляют на 6—8 ч в холодном месте. Отделяют осадок гуминовых кислот фильтрованием или центрифугированием, отмывают его 6%-ным подкисленным (рН 4) раствором сернокислого натрия до получения бесцветного фильтрата и подсоединяют промывной раствор к основному раствору фульвокислот. Осадок промывают дистиллированной водой до тех пор, пока промывные воды не начнут окрашиваться.

Осадок гуминовых кислот растворяют в 0,1 н. растворе $NaOH$. Для удаления минеральных примесей щелочной раствор последовательно пропускают через колонки с ионообменными смолами: КБ-4П-2 в Н-форме и АН-22 в ОН-форме, повторяя

фильтрацию через аналогичные колонки со свежими порциями ионитов в той же последовательности. Степень очистки контролируют измеряя величину рН фильтрата. Количество смолы, скорость фильтрации регулируют согласно прописи очистки для суммы гумусовых кислот на с. 138. Аналогично выделяют сухие препараты гуминовых кислот из деминерализованного раствора.

Фульвокислоты выделяют из кислого раствора, оставшегося после удаления гуминовых кислот. Для этого к раствору добавляют порошок кристаллического гидрата окиси бария в таком количестве, чтобы связать 95% введенного ранее сернокислого натрия. Недостаток гидрата окиси бария берется, чтобы предотвратить возможность осаждения части фульвокислот. Осадок сернокислого бария отделяют центрифугированием или фильтрованием. Промывают осадок дистиллированной водой и подсоединяют промывной раствор к основному раствору. Для очистки раствора фульвокислот от минеральных примесей пропускают его через колонки со смолами и выпаривают, при необходимости предварительно концентрируя. Все операции проводят аналогично описанию для гуминовых кислот.

Приготовление шкалы стандартных растворов для построения градуировочных кривых. Шкалу стандартных растворов для определения гуминовых кислот и фульвокислот готовят аналогично описанию для гумусовых кислот, используя в качестве растворителя лишь 0,1 н. раствор NaOH. Оптическую плотность измеряют при 465 нм или другой длине волны в диапазоне 430—465 нм. Для измерения оптической плотности растворов гуминовых кислот с содержанием 0,0005 и 0,005 мг/мл используют кюветы с толщиной слоя 10 см, а с содержанием 0,01—0,25 мг/мл кюветы с толщиной слоя 1 см. Поскольку коэффициенты погашения для фульвокислот в 5—10 раз меньше, чем те же величины для гуминовых кислот, при работе в интервале концентрацией фульвокислот 0,05—0,005 мг/л используют кюветы с толщиной слоя 10 см.

Бензол и его гомологи

Бензол и его алкильные производные: толуол, этилбензол, различные изомеры ксилолов являются углеводороды ароматического ряда. Эти соединения не характерны для живых организмов и, по имеющимся данным, не обнаруживаются в незагрязненных поверхностных водах, иловых растворах, а также подземных водах, не связанных с нефтегазоносностью, при использовании методов анализа, чувствительность которых не превышает $n \cdot 10^{-3}$ мг/л. В то же время мономерные ароматические углеводороды — постоянные компоненты нефтей, причем относительные количества их во всех нефтях очень близки и достигают 1—1,8% (минимальные 0,01—0,03%) [13]. Основ-

ную часть моноподерной ароматики в нефтях составляют бензол, толуол, этилбензол, м-ксилол. Растворимость этих углеводородов в воде на несколько порядков превышает растворимость углеводородов парафинового, циклопарафинового ряда с тем же числом углеродных атомов. При температуре 25° С и нормальном давлении растворимость бензола составляет — 1780 мг/л, толуола — 515 мг/л, этилбензола — 152 мг/л, ксилола — 175 мг/л [177].

Все эти обстоятельства давно обратили внимание на возможность использования данных о содержании этой группы углеводородов в подземных водах при поисковых работах на нефть и газ [163]. На основании обобщения большого экспериментального материала главным образом по содержанию бензола в водах нефтегазоносных областей, а в последнее время и его гомологов [82] большинство исследователей приходят к единодушному мнению, что данные о содержании этой группы в исследуемых водах могут служить надежным критерием нефтегазоносности. В водах нефтяных месторождений содержания ароматических углеводородов колеблются в интервале $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^0$ мг/л, достигая значений $n \cdot 10^1$ мг/л. Как правило, преобладает бензол. Количества толуола соизмеримы с ним, гомологи C_8 — присутствуют в несколько раз меньших количествах, чем бензол.

Определение растворенных моноподерных ароматических углеводородов имеет также значение для санитарно-гигиенической оценки вод, загрязняемых этими углеводородами, либо нефтями и содержащими их нефтепродуктами. Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде водоемов для бензола и толуола соответствуют 0,5 мг/л, ксилола — 0,05 мг/л, этилбензола — 0,01 мг/л [99].

Методам определения бензола и его гомологов, главным образом в стоках, посвящены десятки работ. Их можно разделить по способам конечного измерения на две группы: колориметрические или спектрофотометрические и газохроматографические. В колориметрических и спектрофотометрических методах используют способность ароматических соединений давать окрашенные продукты конденсации с формальдегидом в присутствии серной кислоты или применяют реакцию Яновского, основанную на образовании окрашенных продуктов конденсации нитропроизводных углеводородов с кетонами в присутствии щелочи. Углеводороды переводят в динитропроизводные либо путем выдувания их в нитрующую смесь [37], либо предварительно проводят экстракцию и обрабатывают экстракт нитрующей смесью [45]. Приводится подробная оценка чувствительности цветных реакций отдельных углеводородов, которая зависит от типа кетона, концентрации щелочи, интенсивности перемешивания, времени проведения реакции [158]. Чувствительность этих методов по оценке различных авторов составляет

$n \cdot 10^{-1}$ — $n \cdot 10^{-2}$ мг/л. Методы применяются для определения главным образом бензола.

Газовая хроматография является, несомненно, наиболее подходящим методом для идентификации и количественной оценки низких концентраций бензола и его гомологов в подземных водах. Опубликованные в этом направлении работы говорят о двух подходах применения ГХ. Водные образцы непосредственно хроматографируют, используя для этого дополнительные приставки для удерживания солей и воды [157; 199], либо специальную аппаратуру [90]. Либо хроматографируют концентрат в органическом растворителе, полученный при экстракции при подходящем соотношении экстрагент — вода [79; 178].

Хранение проб воды, предназначенных для анализа на моноядерные ароматические углеводороды, представляет серьезные трудности из-за возможных потерь вследствие улетучивания, бактериального разложения. Поэтому предпочтение следует отдать методам, обеспечивающим наряду с высокой чувствительностью возможность проведения определений у места отбора пробы, либо надежную консервацию водной пробы или концентрата.

Описываемая ГХ-методика, разработанная С. Г. Мелькано-вицкой во ВСЕГИНГЕО, учитывает эти требования.

Газохроматографическое определение растворенных ароматических углеводородов C_6 — C_8

Способ предполагает сочетание концентрирования — консервирования в полевых условиях с газохроматографическим анализом в стационарной лаборатории.

Углеводороды выделяют из водного раствора экстракцией нитробензолом у места отбора пробы. Нитробензольные экстракты сохраняют в запаянных баллончиках. Идентификацию проводят по хроматографическим данным, а также в сочетании с различными предхроматографическими обработками. Условия хроматографирования выбраны таким образом, что низкомолекулярные углеводороды парафинового, циклопарафинового ряда включая *n*-нонан, циклогексаны C_6 — C_8 , обладающие заметной растворимостью в воде, выходят из хроматографической колонки до бензола и определению не мешают (рис. 24). Истинная растворимость более высокомолекулярных парафинов, циклопарафинов, могущих накладываться на исследуемую область на 2—3 порядка меньше, чем исследуемой группы, и мало вероятно их присутствие в количествах, соизмеримых с определяемой группой (рис. 25).

Возможная интерференция полярных органических соединений при хроматографировании с исследуемой группой устраняется условиями экстракции и, если необходимо, последующими обработками нитробензольной вытяжки. Экстракцию проводят

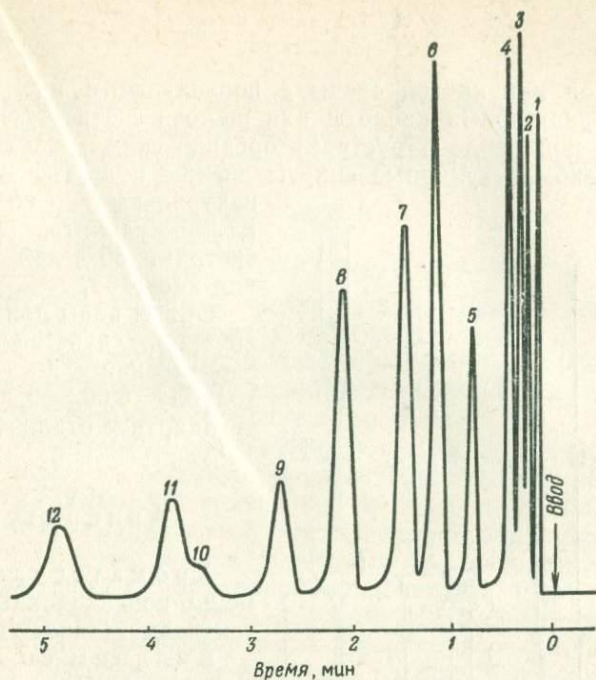


Рис. 24. Хроматограмма нитробензольного раствора смеси углеводородов.
 1 — н-гексан и метилциклогексан; 2 — н-гептан, 3 — циклогексан; 4 — н-октан и метилциклогексан; 5 — н-нонан; 6 — бензол; 7 — н-декан; 8 — толуол; 9 — н-ундекан; 10 — этилбензол; 11 — м, п-ксилолы; 12 — о-ксилол

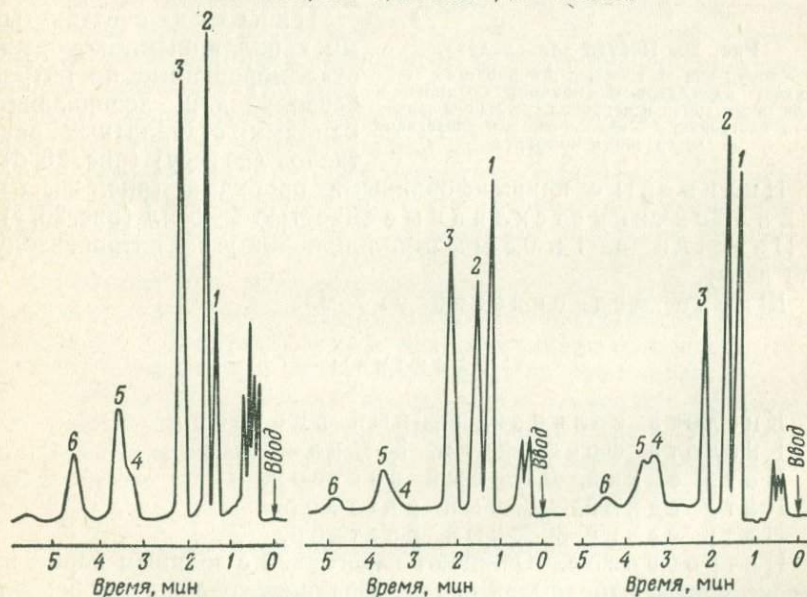


Рис. 25. Типичные хроматограммы нитробензольных экстрактов вод нефтяных месторождений.

1 — бензол, 2 — н-декан (введенный стандарт), 3 — толуол, 4 — этилбензол, 5 — м, п-ксилолы, 6 — о-ксилол

из щелочной или кислой среды с последующим промыванием экстракта растворами кислоты или щелочи соответственно, что исключает попадание в экстракт органических кислот и оснований. Низкомолекулярные спирты, эфиры и другие полярные нейтральные соединения можно удалить, промывая экстракт 85%-ной фосфорной кислотой.

Объем воды для анализа 50 мл, чувствительность определения по бензолу, толуолу 0,002—0,004 мг/л, стандартное отклонение 10—15%.

Аппаратура

Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором (типа ЛХМ-7А).

Баллоны со сжатыми газами: 1) азотом, 2) водородом, 3) воздухом.

Сосуд для экстракции (рис. 26, а).

Пипетки с оттянутыми капиллярными концами, откалиброванные по нитробензолу для дозирования каплями стандартных растворов (по весу) (рис. 26, б).

Откалиброванные по нитробензолу для дозирования каплями стандартных растворов (по весу) (рис. 26, в).

Баллончики стеклянные емкостью 4—5 мл (рис. 26, г).

Пипетки на 1 и 0,3 мл, откалиброванные по нитробензолу (по весу).

Шприц медицинский на 2 мл.

Реактивы

Кислота соляная, 5%-ный раствор.

Кислота фосфорная, 85%-ная, х. ч.

Натр едкий, 0,1%-ный раствор.

Натр едкий, 5%-ный раствор.

Натр едкий, 30%-ный раствор.

Нитробензол. Очищают перегонкой с водяным паром из кислой среды, отбрасывая первые фракции, содержащие бензол. Ход перегонки и степень очистки контролируют хроматографически. (Подробно очистку нитробензола см. на стр. 118.) Препара-

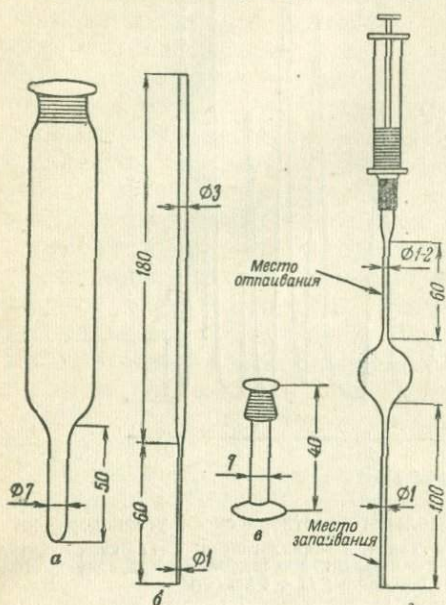


Рис. 26. Посуда для анализа.

а — сосуд для экстракции; б — пипетка с оттянутым капиллярным концом; в — цилиндр для промывания и непродолжительного хранения экстракта; г — баллончик для длительного хранения экстракта

рат хранят в темном месте, в противном случае на хроматограмме фиксируется пик, осложняющий анализ.

Полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2000 (ПЭГ-2000).

Целит-545, фракция 60/80 меш.

Ход анализа

Концентрирование и консервирование. Если в воде присутствует нефть, исследуемую воду отбирают пипеткой, погружая последнюю под слой нефти, и отфильтровывают, используя обычную промытую исследуемой водой фильтровальную бумагу. Если нефть отсутствует, фильтрование не требуется.

50 мл исследуемой воды помещают в сосуд для экстракции, подщелачивают несколькими каплями 30%-ного раствора NaOH до pH 8—9. Здесь и далее величину pH контролируют с помощью универсальной индикаторной бумаги, прикасаясь к ней заплавленным концом капилляра, смоченным анализируемым раствором. Затем вводят калиброванной пипеткой 1 мл нитробензола и встряхивают в течение 3 мин. Нитробензольный слой, собирающийся в пальцеобразном отростке воронки, выбирают пипеткой с оттянутым капиллярным концом и переносят в цилиндр. Экстракт промывают в цилиндре последовательно 0,3 мл 5%-ного раствора HCl 0,3 мл воды, добавляя 1—3 капли 0,1%-ного раствора NaOH до нейтральной реакции водного слоя. Промывание проводят путем медленного пропускания экстракта по каплям через промывные растворы. Промывной раствор удаляют пипеткой, нитробензольный экстракт переносят в сухой цилиндр, аликвоту (0,3 мл) используют для ГХ-анализа.

Подготовка проб в полевых условиях. Нитробензольный экстракт, полученный вышеописанным способом, переносят в стеклянный баллончик. При всех операциях перенесения и промывания нитробензольного экстракта используют медицинский шприц. Запаивание проводят, не допуская загорания нитробензола, при деструкции которого возможно появление бензола, фиксируемого при хроматографировании. Для предотвращения этого поступают следующим образом: нитробензольный экстракт затягивают в баллончик и не отсоединяя шприц осторожно перепаивают капиллярный конец баллончика на расстоянии 2—3 см от открытого капиллярного конца, затем отпаивают капиллярный участок трубки, к которой подсоединен шприц. Запаиваемые баллончики хранят в темном месте до анализа в стационарной лаборатории.

Газохроматографический анализ

Количественный анализ проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют *n*-декан; пик *n*-декана на хроматограмме расположен между пиком бензола и толуола

(см. рис. 24, 25). Для количественного анализа калиброванной пипеткой отбирают 0,3 мл от 1 мл полученного экстракта (см. с. 147) и переносят в цилиндр. Оставшуюся часть раствора хроматографируют, подбирая необходимую чувствительность прибора и дозу для хроматографирования. По высоте бензольного пика и объему вводимой пробы оценивают примерно содержание углеводов в пробе и количество того или иного стандартного раствора, необходимое для анализа. Для удобства составляют рабочую таблицу, используя данные анализа модельных растворов. Вводя калиброванной пипеткой раствор стандарта к дозе 0,3 мл, перемешивают встряхиванием и хроматографируют.

Условия хроматографического анализа: температура термостата колонок 85°, термостата детекторов — 200°, камеры ввода 150°. Скорость потока азота 50 мл/мин, расход воздуха 200 мл/мин, водорода — 35 мл/мин, скорость протяжки ленты самописца прибора — 20 мм/мин. Величина пробы нитробензольного экстракта 0,5—3 мкл. Нитробензол прочно удерживается неподвижной фазой в условиях анализа и не мешает проведению 5—7 определений, затем его удаляют, повышая температуру колонки до 130° С. Для анализа используют стальную колонку 1 м × 4 мм, заполненную целитом-545, на который нанесено 15% ПЭГ-2000 (от веса целита). Подготовку колонки см. на с. 121.

Приготовление растворов н-декана (внутреннего стандарта) в нитробензоле. Готовят стандартные растворы с содержанием в капле нитробензольного раствора примерно 150, 10 и 1 мкг декана весовым способом, методом разбавления основного раствора. Для приготовления стандартных растворов используют цилиндры на 5—10 мл с шлифованными пробками. Основной раствор приготавливают с содержанием ~ 40 мг н-декана в 3 г нитробензола, что соответствует примерно 150 мкг в капле раствора. Растворы с содержанием в капле ~ 10 мкг и ~ 1 мкг н-декана готовят добавлением к 3 и 5 г нитробензола примерно 200 и 40 мг основного раствора соответственно. Растворы стандартов по 0,2—0,3 мл хранят в запаянных баллончиках (рис. 26, з), расходуя по мере необходимости. Хранить вскрытые стандарты в цилиндрах более 2—3 дней не рекомендуется.

Содержание углеводорода X (в мг/л) вычисляют по формуле

$$X = \frac{S_y \cdot K_y \cdot a \cdot b \cdot 1000}{S_d \cdot K_d \cdot b_1 \cdot V},$$

где a — масса добавки н-декана к 0,3 мл нитробензольного экстракта, мг; b — масса 1 мл нитробензола, мг; b_1 — масса 0,3 мл нитробензола, мг; S_y , S_d — произведение высоты пика на расстояние, измеренное от точки ввода пробы до перпендикуляра к нулевой линии, проходящего через вершину пика, мм² (индексы y — углеводород, d — декан); K_y , K_d — поправочные коэффи-

циенты для корректировки чувствительности ПИД к различным углеводородам; V — объем исследуемой воды, мл.

Поправочные коэффициенты для различных углеводородов находят расчетным путем: молекулярную массу углеводорода делят на число атомов углерода в молекуле и умножают на 12 [88].

Идентификация. Идентификацию углеводородов проводят определением относительного к *n*-декану времени удерживания. Эту величину вычисляют по отношению расстояний на хроматограмме от точки ввода пробы до перпендикуляра к нулевой линии, проходящего через центр пика, определяемого компонента.

Для определения относительного времени удерживания углеводородов C_6 — C_8 готовят их растворы в нитробензоле способом, аналогичным описанному для приготовления раствора внутреннего стандарта. Вводят *n*-декан и хроматографируют 3—5 раз. Вычисляют относительное время удерживания. Полученные характеристики и растворы используют в дальнейшей работе.

При фиксировании дополнительных пиков проводят обработку нитробензольного экстракта 85%-ной фосфорной кислотой. Для этого 0,3 мл нитробензольного раствора с помощью пипетки с оттянутым капиллярным концом, к которой подсоединен шприц, медленно пропускают два-три раза через 0,3 мл 85%-ный раствор фосфорной кислоты, помещенной в цилиндр. Затем аналогичным образом промывают 2 раза по 0,3 мл дистиллированной водой, добавляя, если необходимо, 1—3 капли 0,1%-ного раствора NaOH до pH 7 водного слоя. Нитробензольный раствор хроматографируют, и сравнивают результаты с первичной хроматограммой.

Фенолы

К фенолам относят соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с углеродом ароматического ядра. В зависимости от числа гидроксильных групп, замещающих водороды ароматического ядра, различают моно-, двух-, трехатомные фенолы.

В ряду моноатомных фенолов заметной растворимостью в воде обладают простейшие фенолы. Для фенола она составляет 82 г/л при 15° С. Еще более высока растворимость многоатомных фенолов. Фенолы являются слабыми кислотами, хорошо растворимы в щелочных растворах, в которых образуют солеобразные соединения — феноляты. Сам фенол и его алкильные производные более слабые кислоты, чем угольная кислота. На этом основано разделение фенолов и органических кислот действием на их щелочные растворы двуокиси углерода. При этом фенолы выделяются в свободном виде.

В природных водах могут присутствовать фенолы биологического и индустриального происхождения. Фенолы весьма распространены в растительном и животном мире, возникают также в результате диагенетических превращений органических веществ, являются постоянными компонентами нефтей. Среди фенолов, синтезируемых живыми организмами, распространены различные пропилфенолы, простые эфиры двух- и трехатомных фенолов и их более сложные дериваты. Лигнин и гумусовые вещества могут служить источниками фенолов.

Фенолы индустриального происхождения попадают в природные воды со сточными фенольными водами коксохимической, лесохимической, анилинокрасочной, сланцевой промышленности, производства фенолальдегидных смол, синтеза фенола и др. Среди индустриальных фенолов распространены разнообразные моно- и полифенолы, в том числе фенол, различные метилдиметилфенолы (крезолы, ксиленолы). При хлорировании воды, содержащей фенолы, образуются хлорфенолы, которые придают ей неприятный запах. Содержания фенолов в водоемах лимитируются санитарной службой. ПДК_в для фенола 0,001 мг/л, м-крезола — 0,004 мг/л, о-крезола — 0,05 мг/л [99]. О распределении природных фенолов в не загрязненных стоками поверхностных водах, а также в подземных водах мало данных. По имеющимся сведениям воды нефтяных месторождений обогащены летучими фенолами (одноатомными), содержания их достигают $n \cdot 10^0$ — $n \cdot 10^1$ мг/л.

Широкое распространение получили главным образом методы определения летучих с водяным паром фенолов. Эти методы включают перегонку с паром из кислой среды, получение в отгоне окрашенных продуктов конденсации фенолов с различными соединениями: п-нитроанилином, сульфаниловой кислотой, 4-аминоантипирином, 4-диметиламиноантипирином (пирамидоном). Конечное измерение фотометрическое. Обычно отгоняют 80—90% от первоначального объема пробы. Однако в интервале концентраций 0,01—0,5 мг/л при таком способе отгона результаты занижены на 10—20% и более благоприятные условия, при которых на 500 мл пробы отгоняют 550 мл, последовательно добавляя и отгоняя по 50 мл после отгонки 450 мл [194].

Много работ посвящено детальным исследованиям по влиянию условий на стадию образования красителей и последующего спектрофотометрирования. Реакции конденсации, лежащие в основе получения окрашенных продуктов, весьма чувствительны к присутствию соединений, могущих реагировать с применяемыми реактивами. Так, используемые в методах с антипирином, пирамидоном окислители феррицианид калия или персульфат аммония могут окислять многие неорганические восстановители: сульфиты, сульфиды, тиосульфаты, некоторые органические соединения. В зависимости от pH среды помимо летучих фенолов окрашенные продукты в применяемых реакци-

ях сочетания могут образовывать анилины, двухатомные фенолы и др. Мешающее действие большинства этих соединений устраняется путем их отделения при перегонке с водяным паром.

Помимо этих факторов на реакцию сочетания в отгоне в сильной степени влияют рН среды, тип буферного раствора. Эти факторы определяют также и результаты последующих спектрофотометрических измерений в водном растворе, так как от них зависит положение адсорбционного максимума. Решающее значение имеет также тип фенола, природа и положение заместителей. Блокируют или ингибируют реакцию различные *п*-заместители. Наиболее благоприятные условия сочетания соответствуют рН 8—10 (аминоантипирин). Другие влияющие факторы элиминируются стандартизацией условий.

Несмотря на то, что приведенные данные свидетельствуют о том, что возможна лишь приблизительная оценка суммы летучих фенолов, тем не менее высокая чувствительность, относительная простота этих методов, а также отсутствие подходящих эквивалентов определяют их широкое использование до последнего времени для оценки летучих фенолов в различного типа природных водах. Чувствительность отдельных вариантов этих методов 1—2 мкг/л.

Бромометрический или иодометрический метод применяют обычно для определения более высоких концентраций фенолов [130]. Он основан на реакции бромирования фенолов бромид-броматной смесью. Избыток реагента определяют после введения иодида калия титрованием тиосульфатом натрия. Метод не является селективным, так как взаимодействовать с бромом могут многие органические и неорганические соединения. Чаще его применяют для контроля содержания фенолов в сточных фенольных водах.

Идентификацию отдельных фенолов и их количественное определение позволяют проводить различные хроматографические методы. Значительное количество публикаций касается методов исследования фенолов и хлорфенолов с помощью тонкослойной хроматографии. Можно отметить два подхода: 1) из водного раствора разными методами (экстракция, адсорбция на угле) выделяют свободные фенолы; хроматографируют либо свободные фенолы [192], либо производные, полученные при воздействии на концентрат [47; 196]; 2) производные получают в разбавленном водном растворе, затем их выделяют и хроматографируют [137; 152].

Представляют интерес варианты хроматографической идентификации, имеющие стадии подготовки пробы, общие с подготовкой для количественного определения фенолов. Все операции осуществляют так же, как и при определении суммы фенолов. Фенолы выделяют перегонкой с паром. В дистилляте проводят их сочетание с диазотированным *п*-нитроанилином в щелочной среде. Красители экстрагируют хлороформом. После удаления

растворителя остаток хроматографируют. Количественные измерения проводят фотометрированием растворов, полученных при элюировании отдельных фенолов. Точность таких измерений 20—40%. Чувствительность 5 мкг фенола в пробе [137]. Аналогичная техника предлагается и для идентификации широкого круга фенолов, в том числе и хлорированных фенолов. В водном растворе получают их производные с аминокантипирином или азокраски с *n*-нитроанилином, которые экстрагируют и хроматографируют концентрат на пластинах, покрытых силикагелем [152].

Наиболее перспективно использование метода газовой хроматографии для количественного покомпонентного анализа различных фенолов. С помощью пламенно-ионизационного детектора возможно прямое хроматографирование водных растворов с чувствительностью, главным образом, $n \cdot 10^1$ мг/л. Для анализа более низких концентраций фенолов, а также исследования минерализованных подземных вод или сложных природных растворов, более подходящи методы, в которых ГХ-анализ сочетается с предварительным концентрированием, выделением фенолов.

При ГХ-анализе низких концентраций фенолов можно отметить две тенденции: использование детекторов пламенно-ионизационных и детекторов по захвату электронов. Детекторы по захвату электронов обладают высокой селективной чувствительностью к соединениям, содержащим галоид, азот, фосфор. Поэтому анализ фенолов предполагает переводение их в производные, которые селективно детектируются этим детектором: эфиры хлоруксусной кислоты, 2-4-динитрофениловые эфиры и др. [153].

Использование ПИД позволяет исследовать свободные фенолы или их различные производные. Стадия концентрирования является одной из определяющих успех анализа. В этом направлении ведутся интенсивные исследования. Предлагаются различные схемы концентрирования: сорбция на активированном угле [169], макропористых нейтральных смолах [161], вымораживание [155]. Эти схемы обладают своими достоинствами и недостатками. Сорбция на угле — удобный метод концентрирования, особенно для минерализованных вод. Однако имеются указания на необратимость сорбции фенолов на угле [156]. Ограниченное применение, видимо, может иметь и техника вымораживания. Представляет перспективу использование нейтральных макропористых смол ввиду обратимости сорбции фенолов на них, хотя данных еще недостаточно [190].

ГХ-методы в анализе летучих фенолов в водах, вероятно, станут основными. Однако до последнего времени наиболее употребительны методы, основанные на фотометрических измерениях. Ниже приводится вариант метода с пирамидоном [57], получивший наиболее широкое применение при анализе подземных вод [100].

Для идентификации индивидуальных фенолов полезным дополнением к этому методу может служить метод тонкослойной хроматографии. Наиболее удобно сочетать вариант метода, в котором предусматривается хроматографирование фенолов в виде тех же окрашенных производных, которые используют для количественного фотометрического определения, а именно в виде производных с 4-аминоантипирином, пирамидоном, либо азокрасок, получаемых при взаимодействии фенолов с различными солями диазония. Приводится метод, пригодный для идентификации широкого круга фенолов, в том числе хлорфенолов, предусматривающий их хроматографирование в виде производных с 4-аминоантипирином, либо с диазотированным *n*-нитроанилином [152].

Метод фотометрического определения летучих с водяным паром фенолов

Метод основан на фотометрическом измерении окрашенных продуктов конденсации фенолов с пирамидоном (4-диметиламиноантипирином), образующихся в присутствии окислителя после выделения фенолов из исследуемой воды перегонкой с паром. С помощью этого метода определяют сумму фенолов, летучих с водяным паром, главным образом содержащих одну свободную гидроксильную группу и имеющих незанятое *n*-положение. К этой группе относятся: фенол, *o*- и *m*-крезолы, гваякол, тимол и др. Операция перегонки с паром позволяет отделить фенолы от соединений, мешающих определению: восстановителей, соединений, способных давать окрашенные продукты с используемыми реагентами, например, сероводород, двухатомные фенолы и др. Переход сероводорода в дистиллят предотвращают введением к пробе перед отгонкой сульфата меди. Фенолы могут подвергаться биохимическому и химическому разрушению. Допустимо хранение пробы в течение нескольких суток после консервации добавлением 4 г NaOH на 1 л [57]. Поскольку стандартные растворы для определения суммы фенолов этим методом готовят лишь из самого фенола, метод дает приближенную оценку. Определяемая величина варьирует в зависимости от типа фенолов. Это вызывает затруднения при оценке метода, и приводимые в литературе величины погрешности — 10—15% и чувствительности 1 мкг/л могут рассматриваться также как приближенные. Воспроизводимость результатов серьезно зависит и от поддержания pH в пределах $9,3 \pm 1$ для образцов и стандартов при получении окрашенных продуктов.

А п п а р а т у р а

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56, ФЭК-57.

Прибор для перегонки, собранный на шлифах, состоящий из набора круглодонных колб различной емкости и водяного холодильника, переходника и колбы-приемника.

Реактивы

Кислота серная, х. ч., концентрированная (уд. вес — 1,84).

Аммоний гидроксид, 25% - ный раствор.

Аммоний персульфат, водный раствор. 50 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ растворяют в 200 мл дистиллированной воды, нейтрализуют концентрированным раствором аммиака по лакмусовой бумаге, доводя объем раствора до 250 мл, и фильтруют. Раствор можно хранить в течение месяца.

Медь сернокислая, водный раствор. 100 г $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Пиридон, 3%-ный водный раствор. 3,5 г пиридона растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл. Раствор можно хранить в течение 3—5 дней.

Буферный раствор, pH 9,3. 50 г NH_4Cl , х. ч., растворяют в 900 мл дистиллированной воды, добавляют 40 мл концентрированного раствора аммиака и разбавляют до 1 л.

Экстракционная смесь. 100 мл очищенного хлороформа смешивают с 200 мл очищенного изоамилового спирта.

Стандартные растворы фенола. 1. Основной раствор, 10 мг/мл: 2,00 г перегнанного фенола (181°С) растворяют в дистиллированной воде и разбавляют до 200 мл. 2. Первый промежуточный раствор, 0,1 мг/мл: 5 мл основного раствора разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; раствор готовят перед употреблением. 3. Второй промежуточный раствор, 1 мкг/мл: 5 мл первого промежуточного раствора разбавляют дистиллированной водой до 500 мл; раствор готовят перед употреблением.

Ход анализа

В зависимости от концентрации фенолов необходимы различные объемы пробы исследуемой воды:

Концентрация фенолов, мг/л	Объем пробы исследуемой воды, мл
0,05—0,5	100
0,005—0,05	500
0,001—0,005	1000

К пробе исследуемой воды перед отгонкой добавляют раствор сернокислой меди из расчета 1 мл раствора на 100 мл воды и концентрированную серную кислоту из того же расчета. При объеме пробы 500 и 1000 мл отгоняют 450 и 800 мл. Отогнанные растворы разбавляют дистиллированной водой соответственно до 500 и 1000 мл.

В зависимости от концентрации фенолов возможно непосредственное определение окрашенных продуктов в водном растворе или после экстракции их в органический растворитель. Для каждого варианта готовят соответствующую серию стандартов, которые обрабатывают так же, как и пробы, и используют для построения градуировочных кривых, которые периодически контролируют.

Прямое определение

При определении содержаний фенолов более 0,05 мг/л измеряют оптическую плотность водного раствора, отбирают 100 мл отогнанного раствора (450 мл отгона, разбавленные до 500 мл) в колбу емкостью 200—250 мл, добавляют 2 мл буферного раствора, 1 мл раствора пирамидона и 3 мл раствора персульфата аммония. Одновременно проводят холостой опыт со 100 мл дистиллированной воды. Через 45 мин после введения реактивов сравнивают окраску анализируемого раствора с окраской холостого раствора при зеленом светофильтре в кюветах с толщиной слоя 5 см. Градуировочную кривую строят по стандартным растворам с содержанием 0,05—0,5 мг/л фенола, которые готовят, используя промежуточный раствор фенола, содержащий 1 мкг/мл (5, 10, 20, 30, 50 мл этого раствора разбавляют до 100 мл).

Определение с предварительным концентрированием

Измеряется оптическая плотность экстракта.

Для определения содержаний фенолов 0,005—0,05 мг/л берут 450 мл отгона, разбавленного до 500 мл, который помещают в делительную воронку. Добавляют 10 мл буферного раствора, 1,5 мл раствора пирамидона и 15 мл раствора персульфата аммония. Через 45 мин вводят 20 мл экстракционной смеси. Экстракцию проводят в течение 2 мин. Экстракт отделяют от воды, фильтруют через бумажный фильтр (белая лента) для отделения от эмульсии и повышения устойчивости окраски во времени (окраска такого раствора устойчива в течение 4 ч). Оптическую плотность измеряют с синими светофильтрами в кюветах с толщиной слоя 10 см по отношению к холостому опыту, для которого берут 500 мл воды, повторяя все операции. Для построения градуировочной кривой готовят стандартные растворы с содержанием фенола 0,005—0,05 мг/л.

При определении содержаний фенолов 0,001—0,005 мг/л ход анализа тот же, но для определения берут 1000 мл раствора (800 мл отгона, разбавленные до 1000 мл), 20 мл буферного раствора, 3 мл раствора пирамидона, 30 мл раствора персульфата аммония, и 25 мл экстракционной смеси. Для построения градуировочной кривой готовят серию стандартных растворов с содержанием фенолов 0,001—0,005 мг/л.

Метод тонкослойной хроматографии для качественной характеристики фенолов

Метод позволяет получить хроматографические характеристики фенолов в виде их производных с 4-аминоантипирином, либо с диазотированным п-нитроанилином [152]. Метод основан на хроматографировании концентрата окрашенных производных. Красители получают в водных растворах в условиях, аналогичных подготовке проб для фотоколориметрических измерений, экстрагируют легкокипящими растворителями и после выпаривания растворителей остаток наносят на хроматографическую пластинку. В зависимости от задачи исследования можно использовать те или другие производные, что позволяет идентифицировать широкий круг фенолов. Детектируемый предел для производных с 4-аминоантипирином — 0,05—0,1 мкг каждого фенола на пластинке; для производных о-замещенных фенолов и п-замещенных фенолов в виде азокрасок — соответственно 0,1—0,5 мкг.

Производные фенолов, содержащие в п-положении арил-, алкил-, сложноэфирную, нитро-, бензоил-, нитрозо- или альдегидную группы, не образуют красителей в реакции с 4-аминоантипирином. Фенолы же с заместителями в п-положении такими, как галоид, карбоксильная сульфо-, гидроксильная или метоксильная группы образуют краски за счет элиминирования групп, занимающих п-положение. Поэтому пары: фенол и п-хлорфенол; о-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол; 2,6-дихлорфенол и 2, 4, 6-трихлорфенол дают одну и ту же краску и не могут быть идентифицированы отдельно в виде этих производных (табл. 12).

Таблица 12

Значения R_f ($\times 100$) для 4-аминоантипириновых производных фенолов на слое силикагель — гипс

Соединение	Системы растворителей*		
	1	2	3
Фенол	40	15	35
2-хлорфенол	64	29	45
3-хлорфенол	52	32	52
4-хлорфенол	40	15	35
2,4-дихлорфенол	64	48	45
2,6-дихлорфенол	90	44	53
2,4,6-трихлорфенол	90	44	53
2-крезол	50	18	43
3-крезол	45	22	45
2,5-ксиленол	53	30	54
2,6-ксиленол	47	21	44
1-нафтол	53	36	56
2-нафтол	60	66	80
2-нигрофенол	42	3	49
3-нитрофенол	25	5	40

* 1 — метилхлорид : ацетилацетон (70 : 30); 2 — хлороформ : этилацетат (80:20); 3 — этилацетат : гексан : уксусная кислота (70 : 20 : 10).

Фенолы и хлорфенолы могут быть разделены в виде их азокрасок, полученных с п-нитроанилином. Сочетание между фенолами и солями диазония возможно в пара- или ортоположении. Фенолы со свободным п-положением образуют обычно краски с оттенками от оранжевого до пурпурного. п-Замещенные фенолы образуют желтые азокраски в щелочной среде, при подкислении окраска меняется до бледно-желтой. Дополнительная экспозиция хроматограмм в парах аммиака изменяет первоначальную окраску и позволяет идентифицировать перекрывающиеся пятна.

Использование слоя силикагель — гипс, импрегнированного 0,5 н. раствором едкого натра, улучшает условия разделения, особенно для п-нитрофенилазокрасок из алкилфенолов (табл. 13).

Таблица 13

Значения R_f для п-нитрофенилазокрасок фенолов на модифицированном слое силикагель — гипс.

Система растворителей: хлороформ : ацетон (9 : 1)

Соединение	R_f ($\times 100$)	Цвет азокрасок	
		до экспозиции с NH_3	после экспозиции с NH_3
Фенол	45	Оранжевая	Красно-оранжевая
2-хлорфенол	21	»	»
3-хлорфенол	30	»	»
4-хлорфенол	82	Желтая	Пурпурная
2,4-дихлорфенол	79	Розовая	Розовая
2,6-дихлорфенол	5	Оранжевая	Красная
2-крезол	54	Желтая	Розовато-лиловая
3-крезол	43	»	Пурпурно-красная
4-крезол	94	»	Пурпурная
2,5-ксиленол	62	»	Сиреневая
2,6-ксиленол	74	»	Бледно-сиреневая

Аппаратура

Прибор для перегонки, собранный на шлифах, состоящий из набора круглодонных колб различной емкости, водяного холодильника, переходника и колбы — приемника.

Хроматографическая камера. Используют подходящей по размеру пластинки стеклянный сосуд любой формы с плоским дном. Сосуд закрывают пришлифованным стеклом. Высота сосуда — 25 см.

Реактивы

Аммоний гидроокись, 0,5 н. раствор.

Натр едкий, 1,0 н. раствор.

Буферный раствор. Растворяют в дистиллированной воде 104 г K_2HPO_4 и 72 г KH_2PO_4 и разбавляют до 1 л.

Калий железосинеродистый ($K_3Fe(CN)_6$), 1%-ный раствор.

Борфторид п-нитрофенилдиазония, 0,2%-ный раствор в метаноле. Готовится свежий каждый день. Борфторид п-нитрофенилдиазония устойчив, может храниться в твердом виде без разложения длительное время. Для его получения [124] растворяют в стакане емкостью на 400 мл 34 г (0,25 моля) п-нитроанилина в 110 мл 50%-ного раствора борофтористоводородной кислоты (HBF_4). Стакан помещают в баню со льдом; перемешивают раствор с помощью механической мешалки и по каплям добавляют холодный раствор 17 г (0,25 моля) $NaNO_2$ в 34 мл воды. После введения всего количества нитрита натрия продолжают перемешивание еще несколько минут, затем фильтруют с отсасыванием через пористый стеклянный фильтр. Промывают борфторид п-нитрофенилдиазония 25—30 мл холодной борофтористоводородной кислоты, два раза 95%-ным этиловым спиртом и несколько раз эфиром. Окончательно высушивают путем нанесения тонкого слоя соли на лист фильтровальной бумаги.

4-Аминоантипирин, 2%-ный раствор в дистиллированной воде. Готовят каждую неделю.

Системы растворителей: 1 — метиленхлорид : ацетилацетон (70 : 30); 2 — хлороформ : этилацетат (80 : 20); 3 — этилацетат : гексан : уксусная кислота (70 : 20 : 10); 4 — хлороформ : ацетон (90 : 10). Все органические растворители перед использованием перегоняют и, если необходимо, подвергают дополнительной очистке [93]. Для получения воспроизводимых данных следует пользоваться растворителями одинаковой степени очистки. При использовании неполярных растворителей важно, чтобы они не содержали примесей более полярных веществ, которые сильно уменьшают степень адсорбции органических веществ. Меньшее значение имеют примеси гомологов, используемых растворителей или веществ, близких к ним по своим элюционным характеристикам.

Пластинки стеклянные (20 × 20 см) с закрепленным слоем силикагеля (около 250 мкм). Используют силикагель марки G (специальная марка для тонкослойной хроматографии по Шталю, фирмы Merck, ФРГ, содержит до 13% гипса, зернение 0,01—0,04 мм). Из отечественных марок подходящими являются силикагели КСК для хроматографии. Смесь такого силикагеля с гипсом может быть использована для приготовления пластинок.

Пластинки с нейтральным силикагелем. 25 г смеси силикагеля с гипсом растирают в фарфоровой ступке с 65 мл дистиллированной воды в течение 1 мин и сорбционную массу тотчас наносят на пять сухих чистых пластинок, распределяя ее равномерно по всей поверхности. Пластинки выдерживают на воздухе

в течение 15 мин, затем нагревают при температуре 110° в течение 30 мин.

Пластинки с силикагелем, модифицированным едким натром. Техника приготовления аналогична, лишь вместо воды используют 0,1 н. раствор NaOH.

Ход анализа.

Летучие фенолы выделяют перегонкой с паром, аналогично описанию на стр. 154. Необходимый объем воды устанавливают, ориентируясь на чувствительность метода, по данным количественных измерений. При концентрациях фенолов, соответствующих $n \cdot 10^0$ мкг/л берут 1000 мл исследуемой воды. Экстракты после удаления растворителя полностью наносят на пластинку. Ниже приводится описание для концентраций, соответствующих 100 мкг фенола в 100 мл раствора. Содержание в пробе для хроматографирования составляет несколько микрограмм фенола.

Приготовление производных с 4-аминоантипирином. К 100 мл водного раствора, содержащего около 100 мкг фенола, добавляют 5 мл буферного раствора, 5 мл 0,5 н. раствора гидроокиси аммония, рН такого раствора соответствует $8,0 \pm 0,2$. Затем вводят 2 мл 4-аминоантипиринового реагента и 1 мл раствора железосинеродистого калия. Реакционную смесь перемешивают после каждого добавления реагентов. Для развития окраски требуется 15 мин. Затем окрашенные производные экстрагируют 2 раза хлороформом, порциями по 5 мл. Раствор высушивают безводным сульфатом магния и растворитель удаляют в приборе для перегонки до остатка 0,5 мл.

Приготовление п-нитрофенилазокрасок. К 100 мл водного раствора, содержащего около 100 мкг фенола, добавляют 5 мл буферного раствора, затем 1 мл раствора борфторида п-нитрофенилдиазония. Раствор перемешивают и оставляют стоять в течение 2 мин. Добавляют 4 мл 1 н. раствора NaOH. Азокраски выделяют после подкисления раствора разбавленной соляной кислотой экстракцией эфиром (2 раза, порциями по 10 мл). Раствор сушат безводным сульфатом магния и удаляют эфир в приборе для перегонки. Остаток перерастворяют в 0,5 см хлороформа.

Одновременно проводят холостой опыт.

Хроматографирование

Раствор красителей в хлороформе наносят с помощью капилляра на хроматографическую пластинку на расстоянии 15 мм от края пластинки (стартовая линия), капая раствор небольшими порциями в одну точку и добавляя новую порцию после испарения растворителя предыдущей. Одновременно на линию

старта наносят растворы свидетелей, соблюдая расстояние между пробами около 10 мм. Регулируют количество наносимого раствора так, чтобы оно соответствовало содержанию 1—2 мкг каждого фенола в виде производных. При использовании исходного раствора с содержанием 100 мкг фенола в 100 мл, достаточно 5—10 мкл хлороформного концентрата.

Пластинку помещают вертикально в хроматографическую камеру, в которую вводят ту или иную систему растворителей. Добавляют такой объем смеси, чтобы пластинка погружалась в раствор на 5 мм. Для создания в камере равновесных условий к стенке ее прикрепляют полоски фильтровальной бумаги, концы которых погружают также в раствор. При температуре 20—25° достаточно 15—20 мин для прохождения растворителями расстояния 10 см от стартовой линии. После хроматографирования пластинки сушат на воздухе. Поскольку пятна окрашены, проявления не требуется.

Усиления и изменения окрасок для хроматограмм с азокрасками добиваются при выдерживании пластинок в парах аммиака. Сравнивают положение пятен, полученных при хроматографировании производных фенолов, выделенных из вод с положением свидетелей и делают заключение об индивидуальном составе фенолов в исследуемой воде.

Глава 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВОДОРАСТВОРЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Разнообразие молекулярного состава создает большие трудности в качественной и количественной характеристике органической составляющей подземных вод. Наметившийся прогресс в изучении индивидуального состава водорастворенных органических веществ пока не позволяет надеяться на быстрое получение общей информации о качественном составе органического вещества той или иной пробы воды. В связи с этим параллельно с разработкой методов определения в подземных водах индивидуальных органических веществ развиваются и методы группового качественного и полуколичественного органического гидрохимического анализа. Среди этих методов наиболее разработанным является метод капиллярно-люминесцентного анализа, дающий возможность с помощью условных групп сравнивать качественный состав органических веществ различных подземных вод.

Более объективную оценку качественного состава водорастворенных органических веществ можно получить, применяя методы инфракрасной спектроскопии.

Капиллярно-люминесцентный анализ водорастворенных органических веществ

В гидрохимических исследованиях, особенно в региональных, широкое распространение приобрел разработанный Е. Л. Быковой [21] капиллярно-люминесцентный метод исследования органических веществ подземных вод. Эти исследования могут быть полезными не только для более полного познания природы водорастворенных органических веществ, но и для оценки их роли в процессах нефти- и рудообразования, формирования химического состава природных вод и др.

Капиллярно-люминесцентный метод основан на хроматографическом разделении водорастворенных органических веществ и способности некоторых из них давать в ультрафиолетовом свете люминесценцию различных цветов. Органические вещества, экстрагированные из воды органическими растворителями и перенесенные за счет капиллярного поднятия экстракта на полоску хроматографической бумаги, образуют на бумаге люминесцирующие в ультрафиолетовом свете зоны различной ширины.

Цвет люминесценции с учетом условий экстракции позволяет проводить качественную оценку условных групп органических веществ [131]: нейтральные и кислые смолы, нафтеновые кислоты, нефтяные углеводороды, битумы, асфальтогены и гумусовые вещества. Измерением ширины люминесцирующих зон определяется доля отдельных групп веществ относительно всех люминесцирующих органических веществ, экстрагируемых органическими растворителями. Экстракцию проводят последовательно хлороформом и изобутиловым спиртом из воды при различных значениях рН (природное, 2—3). Метод применим для изучения люминесцирующих органических веществ подземных вод любой минерализации. Количественную оценку люминесцирующих веществ получают путем элюирования горячим растворителем веществ из люминесцирующих зон и определением интенсивности люминесценции элюатов с помощью флуорометра-абсорбциометра.

Аппаратура

Флуорометр-абсорбциометр.

Прибор для встряхивания склянок и колб.

Подставка для получения капиллярных вытяжек (рис. 27).

Ртутно-кварцевая лампа УФС-4а (светофильтр 360 нм).

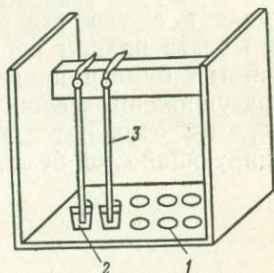


Рис. 27. Подставка для капиллярных вытяжек.

1 — гнездо для стаканчика; 2 — стаканчик; 3 — бумажная полоса

Реактивы

Кислота серная, 1 н. раствор.

Натрий хлористый, х. ч., прокаленный при температуре 600—700° С.

Хлороформ, ч. д. а., свежеперегнанный.

Изобутиловый спирт, х. ч.

Бумага хроматографическая, очищенная.

Для очистки полосы хроматографической бумаги длиной 50—55 см и шириной 0,8 см помещают в стеклянный цилиндр высотой 50 см, на дно которого налит хлороформ. Один конец бумажной полосы должен быть погружен в растворитель, другой — закрепляют пробкой. Хлороформ, поднимаясь по полосе, удаляет с нее все растворимые загрязнения, образуя в верхней части полосы небольшую люминесцирующую зону. Степень очистки бумаги проверяют в ультрафиолетовом свете. После подсушивания в сушильном шкафу бумажные полосы таким же образом очищаются изобутиловым спиртом. Верхний люминесцирующий слой бумаги обрезают.

Ход анализа

Качественная оценка люминесцирующих органических веществ

150 мл освобожденной декантацией или фильтрацией от механических примесей, пленок и эмульсии исследуемой воды с 15 мл хлороформа помещают в склянку с притертой пробкой. Склянку с водой и растворителем закрепляют в приборе для встряхивания. Встряхивание проводят в течение 1 ч, после чего в делительной воронке тщательно отделяют слой хлороформа от воды и переносят в склянку с притертой пробкой для дальнейшего анализа. После отделения хлороформа рН воды доводят до 3—4 подкислением 1 н. H_2SO_4 , добавляют вторую порцию хлороформа в том же соотношении и встряхивают в течение 1 ч. После отделения второй порции хлороформа к пробе воды прибавляют 15 мл изобутилового спирта и встряхивают еще в течение 1 ч. Если минерализация исследуемой воды менее 200 г/л, то в пробу перед прибавлением изобутилового спирта для уменьшения его растворимости добавляют хлористый натрий с таким расчетом, чтобы создать концентрацию солей не ниже 200 г/л. По окончании встряхивания отделяют с помощью делительной воронки изобутиловый экстракт от воды. Далее по 5 мл каждого полученного экстракта помещают в стаканчики диаметром 30 мм и высотой 40 мм. В стаканчики опускают полоски хроматографической бумаги длиной 25 см и закрепляют их строго вертикально (см. рис. 27). Необходимо, чтобы конец хроматографической бумаги был погружен в экстракт и касался дна стакан-

чика. За счет капиллярных сил экстракт поднимается по бумажной полосе и испаряется, оставляя на полосе зоны органических веществ, экстрагированных из воды и люминесцирующих в ультрафиолетовом свете тем или иным цветом. Испарение хлороформных экстрактов заканчивается в течение 4—6 ч, спиртовые экстракты испаряются в течение 2—3 сут. Все работы по экстракции проводятся под тягой.

Определение цветов люминесценции хроматограмм проводят в ультрафиолетовом свете. По цвету люминесценции хроматографической зоны осуществляют качественную оценку люминесцирующих веществ (табл. 14). Затем обычным измерением определяют ширину каждой люминесцирующей зоны (в мм) и, сравнивая ее с общей шириной всех люминесцирующих зон, подсчитывают (в отн. %) содержание отдельных групп люминесцирующих веществ.

Таблица 14

Люминесценция отдельных групп водорастворенных органических веществ

Условия экстракции		Цвет люминесценции	Определяемые вещества
Растворитель	Значение рН воды		
Хлороформ	Природное	Голубой, белый, розовый, серый Желтый, оранжевый Коричневый	Нейтральные смолы Нефтяные углеводороды Асфальтогены
Хлороформ	3—4	Голубой, белый, розовый, серый Желтый, оранжевый, коричневый	Кислые смолы Кислые битумы
Изобутиловый спирт	3—4	Желтый, коричневый, темно-коричневый Бело-голубой	Гумусовые вещества Спиртовые смолы

Количественная оценка люминесцирующих органических веществ

150 мл исследуемой воды в течение 1 ч встряхивают в склянке с притертой пробкой с 15 мл хлороформа. После отделения экстракта пробу воды подкисляют 1 н. раствором H_2SO_4 до рН 3—4 (контроль по индикаторной бумажке) и вновь в течение 1 ч экстрагируют свежей порцией хлороформа (15 мл). На флуорометре абсорбциометре любого типа измеряют интенсивность люминесценции полученных экстрактов (1%) относительно постоянного стандарта, интенсивность свечения которого

принимают за 100%. Измерения проводят в стандартных прямоугольных кюветах высотой 50 мм и шириной 10 мм. Затем 5 мл каждого экстракта помещается в мерные стаканчики объемом 30 мл, куда опущены полоски хроматографической бумаги длиной 25 см и шириной 0,8 см. Полосы бумаги укрепляют строго вертикально таким образом, чтобы конец был погружен в экстракт и касался дна стаканчика.

Во время капиллярного поднятия люминесцирующие вещества образуют в средней части хроматограмм неширокую полосу, цвет люминесценции которой после испарения всего растворителя определяется при освещении ультрафиолетовым светом лампы УФО-4А (светофильтр 350 нм). Количественное содержание люминесцирующих веществ определяется по градуировочному графику.

Для построения каждого градуировочного графика подбирают не менее пяти проб воды с одинаковым цветом, но разной по интенсивности люминесценции капиллярных вытяжек. Люминесцирующие участки хроматограмм вырезают и промывают 5 мл горячего хлороформа. Измеряют при помощи флуорометра интенсивность их люминесценции. Затем элюаты высушивают в кварцевых лодочках при температуре 30—40°С и выдерживают еще 40—60 мин при той же температуре для полного удаления хлороформа. Органический углерод в сухих остатках элюатов определяется методом сухого сжигания (см. стр. 90). Далее для каждой пробы находят отношение интенсивности люминесценции экстракта к содержанию люминесцирующих веществ и рассчитывают среднее значение этого отношения (R). Оно является угловым коэффициентом или тангенсом угла наклона кривой зависимости интенсивности свечения от содержания $C_{орг}$ (в мг/л) люминесцирующих данным светом группы водорастворенных органических веществ.

***Изучение функционального состава
водорастворенных органических веществ
подземных вод
методом инфракрасной спектроскопии***

В органической химии, особенно в химии природных веществ, в последнее время для изучения строения органических соединений большое значение приобрели физические методы исследования. Наиболее быстрое и широкое развитие получили методы инфракрасной спектроскопии. Популярность ИК-спектроскопии обусловлена в первую очередь тем обилием информации о строении вещества, которую получает исследователь, располагая небольшим количеством исследуемого вещества и используя относительно несложную аппаратуру.

Исследования органического вещества природных вод с помощью инфракрасной спектроскопии начаты сравнительно недавно

и к настоящему времени только несколько единичных работ посвящено этому вопросу. Так, А. Д. Семеновым и другими исследователями [55] с помощью ИК-спектроскопии изучались гуминовые кислоты поверхностных вод. И. А. Шахс [140] предпринята попытка охарактеризовать некоторые функциональные группы органической составляющей подземных и поверхностных вод.

А. С. Зингер [50; 51] показал, что с помощью ИК-спектроскопии удастся проследить генетическую связь органического вещества вод, окружающих нефтяные и газовые залежи, с углеводородами этих залежей, что может иметь большое значение для оценки перспектив нефтегазоносности как крупных регионов, так и локальных структур.

Краткие теоретические основы ИК-спектроскопии

Инфракрасная область спектра занимает интервал от границы видимой (0,75 мкм) до микроволновой (10^7 мкм) области. Однако в настоящее время наиболее доступным участком ИК-спектроскопии является область 2,0—25 мкм. Более коротковолновый или длинноволновый участки спектра называют соответственно ближней или дальней инфракрасными областями. Частоту в ИК-спектроскопии обычно выражают в волновых числах ν (в см^{-1}), т. е. величинах, обратных длинам волн λ , измеряемым в сантиметрах.

$$\nu = \frac{1}{\lambda}.$$

Так, интервал 2,0—25 мкм соответствует интервалу 5000—400 см^{-1} .

Известно, что все молекулы состоят из атомов, соединенных между собой химическими связями. Связанные в молекулу атомы при обычной температуре находятся в колебательном движении относительно друг друга. Их движения можно рассматривать как результат наложения двух колебаний — растягивающего и изгибающего. Энергия колебания зависит от массы колеблющихся атомов, прочности химической связи и от внутримолекулярных взаимодействий. Движение химически связанных атомов напоминает непрерывное колебание шариков, связанных пружинами. В результате удара по шару изменяется амплитуда его колебания и происходят изменения колебательного движения во всей механической модели молекулы. Подобно этому изменяются и амплитуды колебаний атомов в молекуле при воздействии на них электромагнитного излучения. Однако поскольку колебательные уровни молекулы квантованы, то возмущение колебательного движения в молекуле будет наблюдаться только в том случае, если энергия инфракрасного излучения будет точно соответствовать разности между двумя уровнями

связи. Амплитуда данного колебания при этом будет возрастать не постепенно, а скачкообразно. Таким образом, при облучении молекулы инфракрасным светом с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектра будут поглощаться молекулой.

Колебательные движения атомов в молекуле приближенно можно разделить на два класса: валентные колебания — движения атомов вдоль валентной связи и деформационные колебания, при которых происходит изменение угла между двумя

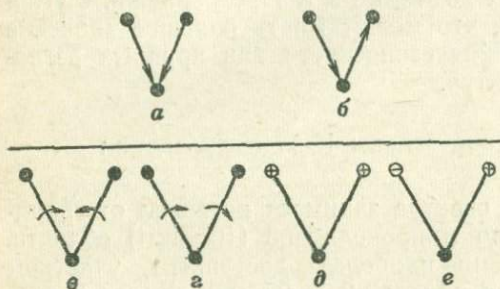


Рис. 28. Колебательные движения атомов.

Валентные колебания: а — симметричные, б — антисимметричные; деформационные колебания: в — ножничные, г — маятниковые, д — веерные, е — крутильные

связями (рис. 28). Встречаются также более сложные типы колебаний, при которых наблюдаются одновременно и растяжение связей и деформации углов между связями одного атома. Если исходить из теории молекулярных колебаний, то нелинейная молекула, состоящая из n -атомов, может иметь $3n - 6$ основных форм колебаний, т. е. это мо-

жет привести к $3n - 6$ различным полосам поглощения. Кроме того, могут появиться также полосы, частоты которых кратны величинам фундаментальных полос или различных комбинаций их сумм или разностей. И, наконец, в случае близости частот возможно резонансное взаимодействие, что еще более усложняет спектр.

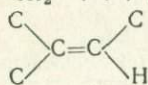
Экспериментальное изучение колебательных спектров позволило установить, что некоторые частоты можно привести в соответствие с колебаниями определенных атомов или групп атомов в молекуле. Эти частоты называются характеристическими. Так, все парафиновые углеводороды характеризуются частотами в области $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к валентным колебаниям связи в группах CH , CH_2 и CH_3 . Существование таких характеристических частот связано с тем, что колебание некоторой группы атомов может быть слабо связано с колебанием атомов остальной части молекулы и тогда частота колебаний данной группы или связи зависит от строения и почти не зависит от окружающих атомов или связей. В табл. 15 приведены некоторые характеристические частоты.

Выявление характеристических частот позволяет, не производя никаких расчетов, определять по спектру присутствие в молекуле различных групп, связей и тем самым устанавливать строение молекулы. Таким образом, выявление и изучение

характеристических частот является в настоящее время основой молекулярного спектрального анализа.

Таблица 15
Положение характеристических полос в ИК-спектрах

Группа	Область частот, см ⁻¹	Тип соединения
O—H:		
свободные	3610—3645	Спирты, фенолы
участвующие во внутримолекулярной водородной связи	3450—3600	То же
участвующие в межмолекулярной водородной связи	3200—3550	»
в хелатных соединениях	2500—3200	Внутрикомплексные соединения
N—H:		
свободные	3300—3500	Амины
участвующие в водородной связи	3070—3350	»
C—H:		
≡C—H	3280—3340	Алкины
=C—H	3000—3100	Алкены
—C—CH ₃	2872 ± 10	Алканы
—O—CH ₃	2962 ± 10	
N—CH ₃	2815—2832	Эфиры
в ароматических соединениях	2810—2820	Ароматические амины
в алифатических соединениях	2780—2805	Алифатические амины
CH ₂	2853 ± 10	Алканы
	2926 ± 10	
CH	2880—2900	Алканы
S—H	2550—2600	
C≡N:		
несопряженные	2240—2260	Алкацианиды
сопряженные	2215—2240	Арилцианиды
C≡C:		
C≡CH (концевые)	2100—2140	Алкины
C—C≡C—C	2190—2260	»
C—C≡C—C≡C	2040—2200	»
C=O:		
несопряженные	1700—1900	Альдегиды, кетоны
сопряженные	1590—1750	Сложные эфиры, кислоты
C=O в амидах	1650	Амиды
C=C несопряженные	1620—1680	Алкены
CH ₃	1355—1395	
	1430—1470	Алканы
CH ₂	1405—1465	
C—O—C в сложных эфирах:		
форматы	1175	
ацетаты	1010—1040,	
	1240	
бензоаты	1275	
C—OH:		
вторичные циклические спирты	960—1060	

Группа	Область частот, см ⁻¹	Тип соединения
Неплоские деформационные колебания С—Н в замещенных этиловых системах:		
—СН=СН ₂	905—915	
	985—995	
СН=СН (цис)	650—750	
СН=СН (транс)	960—970	
>С=СН ₂	885—895	
	790—840	

Примечание. Приведенные данные взяты из обзоров [68; 86].

Техника ИК-спектроскопии

Инфракрасный спектрофотометр состоит из нескольких основных узлов: источник излучения, монохроматор, приемник ИК-излучения, измерительный и регистрирующий прибор, держатель образцов или кювета для жидких и газообразных веществ.

Источники ИК-излучения. Для измерения спектров поглощения необходим источник инфракрасного излучения с непрерывным спектром. Такие спектры дают накаливаемые до 1250°С и выше твердые тела. В современных приборах используются в основном два типа источников излучения, накаливаемых электрическим током: штифт Нернста и глобар. Штифт Нернста изготавливают из тонко размельченной смеси окислов редкоземельных элементов в виде полой тонкостенной трубки с электродами из платиновой проволоки. Глобар — стерженек из карбида кремния. В отечественных приборах источником излучения служат глобары (ИКС-14, -14А, -12).

Монохроматоры. В оптической системе монохроматоров, предназначенной для ИК-области, фокусирующими элементами являются сферические и параболические зеркала, а диспергирующими системами — призмы, изготовленные из монокристаллов галоидных солей, щелочных и щелочноземельных элементов. С призмой LiF можно проводить измерения в области 500—1700 см⁻¹, с призмой NaCl — от 660 до 2000 см⁻¹, с призмой KBr 400—600 см⁻¹. Иногда в специальных целях применяют призмы из флюорита (CaF₂) и CsF. На некоторых зарубежных приборах в качестве диспергирующих устройств применяются дифракционные решетки.

Приемники излучения. Приемниками ИК-излучения служат термоэлементы, балометры и оптико-акустические приемники. В термоэлементах используется термоэлектрический эффект. Балометры основаны на изменении электрического сопротивления термочувствительного элемента при его нагревании потоком измеряемого излучения. Оптико-акустические приборы основаны на увеличении давления газа при нагревании.

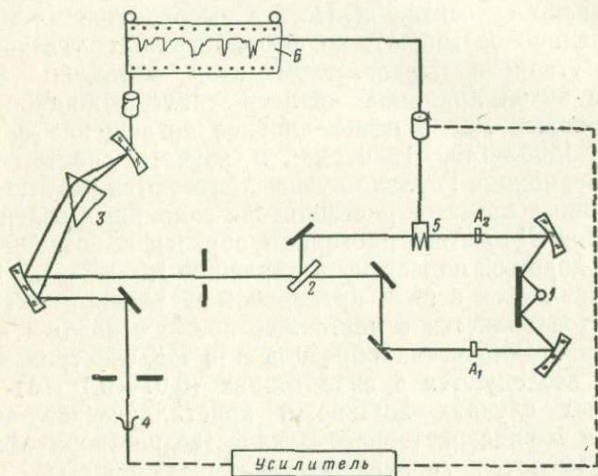


Рис. 29. Оптическая схема двухлучевого ИК-спектрофотометра.

1 — источник излучения; 2 — прерыватель; 3 — диспергирующая призма; 4 — приемник излучения; 5 — фотометрический клин; 6 — самописец

На рис. 29 приведена принципиальная оптическая схема двухлучевого спектрофотометра. Радиация от источника излучения 1 направляется по двум каналам: в одном помещается исследуемый образец A_1 , в другом — образец сравнения A_2 . С помощью прерывателя 2 пучки из обоих каналов попеременно дважды проходят через диспергирующую призму 3 и поступают на приемник излучения 4. Если интенсивность пучков в обоих каналах одинакова, на приемник поступает постоянная тепловая радиация и сигнал на входе усилительной системы не возникает. При наличии поглощающего образца на приемник падают пучки различной интенсивности, в результате чего на входе усилителя появляется переменный сигнал, частота которого равна частоте прерывания пучков. Этот сигнал после усиления и преобразования подается на обмотку электродвигателя, который перемещает фотометрический клин 5 уменьшая до нуля возникшую разность интенсивностей пучков. Фотометрический клин механически связан с пером самописца 6.

Спектры графически изображаются следующим образом: на оси абсцисс откладываются или единицы длин волн в микрометрах, или частота в волновых числах, а на ординате соответственно процент поглощения или пропускания.

Колебательные спектры могут быть получены для веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Экспериментально разработаны различные приемы по приготовлению образцов к снятию спектров в твердой фазе. В одном случае готовят суспензии веществ в высококипящих фракциях нефти (вазелиновое масло), во фторированных углеводородах или гексабутадиене. Недостатком этой методики является поглощение в той или иной области спектра жидкой фазой. Так, вазелиновое масло имеет сильное поглощение в области 2800—3100, 1500—1400, 1370 см^{-1} , и изучать спектры в этой области невозможно. Гораздо лучше получаются результаты при использовании в качестве растворителя галоидных солей щелочных металлов. Для этого растирают образец с безводной КВг. Если такой порошок подвергнуть давлению $1,5 \cdot 10^5$ — $4,5 \cdot 10^5$ кПа, то КВг сплавляется в виде прозрачной стеклообразной пленки.

Этот метод является в настоящее время основным в приготовлении кристаллических образцов для ИК-спектров. Жидкие соединения исследуются в виде тонких (0,01—0,1 мм) пленок. В некоторых случаях жидкие и кристаллические вещества исследуются в виде растворов. В качестве растворителей чаще всего используются сероуглерод, четыреххлористый углерод, хлороформ. Однако необходимо при этом иметь в виду, что все растворители поглощают свет в какой-либо части спектра и, кроме того, выбор растворителя ограничен возможным взаимодействием его с растворенным веществом.

Для измерения жидких образцов или жидких растворов применяются кюветы из КВг, NaCl, LiF, реже CaF₂. Спектры газообразных образцов получают, используя в качестве кювет стеклянные или металлические трубки длиной 5—30 см, к концам которых приклеены окошки из галоидных солей щелочных металлов.

Выделение органических веществ из подземных вод

При изучении органических веществ подземных вод особую трудность представляет их выделение, концентрирование и разделение. Систематические наблюдения показали, что качественный и количественный состав водорастворенных органических веществ претерпевает значительные изменения при транспортировке и хранении проб воды, в связи с чем все предварительные работы по накоплению и первоначальному разделению вещества целесообразно проводить непосредственно у водоисточника. При выделении органических соединений из природных вод

пользуются различными методами. Применение того или другого метода определяется в первую очередь задачами исследования.

Наиболее надежным методом полного выделения органических соединений из подземных вод являются экстракционный [10; 24]. Методика выделения и разделения органических веществ подземных вод в полевых условиях состоит из последовательной экстракции свежеперегранным хлороформом (при соотношении растворитель — вода 1 : 10) в трех средах: нейтральной (природное значение рН), кислой (рН 2—3) и щелочной (рН 8—10). Объем пробы воды составляет 5—10 л. Для интенсификации процесса экстракции в пробу воды добавляют хлористый натрий (х. ч.) с таким расчетом, чтобы общая минерализация воды составляла не менее 200 г/л. Экстракцию проводят непосредственно у водоисточника. Полученные экстракты сушат над прокаленным сульфатом магния и после отгонки растворителя при понижении давления (50—100 мм) до объема 1—0,5 мл запаивают в стеклянные ампулы, которые хранят в темноте при пониженной температуре.

Содержание органических веществ в экстрактах различно и зависит от их содержания в исследуемых водах. Так, кислые и нейтральные экстракты нефтяных вод содержат более 10 мг вещества. Обычно количество вещества в экстрактах значительно меньше. Получение спектров непосредственно в хлороформном растворе затруднительно из-за сильного поглощения самим растворителем и малыми концентрациями растворенных веществ. Поэтому исследования проводят после полного удаления растворителя. Для этого все содержимое ампулы осторожно испаряют на пластине хлористого натрия, причем испарение проводят с небольшой поверхности таким образом, чтобы остаток занимал площадь не более 1—2 см². Затем остаток в виде вязкой маслянистой жидкости распределяют специальным шпателем по поверхности пластинки в виде узкой (2—3 мм) полосы. Пластику закрепляют в держателе и устанавливают в кюветное отделение спектрофотометра таким образом, чтобы нанесенная полоса исследуемого вещества проецировалась на входную щель монохроматора. В качестве компенсатора служит чистая пластина хлористого натрия. В результате получают спектры оптимальной интенсивности.

Общая методика интерпретации ИК-спектров органических веществ подземных вод

Органическое вещество, выделенное вышеизложенным способом, представляет собой смесь различных соединений. Сложность состава отдельных фракций не позволяет методом ИК-спектроскопии идентифицировать отдельные соединения. Однако с его помощью можно выявить функциональный

состав органической составляющей подземных вод и проследить его изменения в зависимости от гидрогеохимической обстановки.

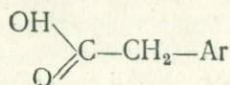
Рассмотрение и интерпретация полос полученных спектров проводится как по отдельным участкам спектра, так и по наиболее общим для всех проб функциональным группам. Необходимо отметить, что все пробы дают спектры, близкие во многих отношениях. Однако их сопоставление может выявить существенные структурные и функциональные различия органических веществ разного типа вод. Ниже будут даны структурные отношения полос поглощения, общие для большинства типов подземных вод.

Поглощение С—Н-связями

Валентные колебания С—Н-связей ответственны за поглощение в области 2700—3300 см⁻¹, деформационные колебания метильных и метиленовых групп — за поглощение вблизи 1350—1475 и 720 см⁻¹.

Для большинства проб воды поглощение в области валентных колебаний С—Н-связей проявляется в виде сложного контура в области 2800—3000 см⁻¹. Четко различаются полосы, связанные с колебаниями в метильных группах — 2960 (асимметричные) и 2870 см⁻¹ (симметричные) валентные колебания. Метиленовая группа в этой области проявляется также двумя полосами: 2930 и 2850 см⁻¹.

В области деформационных колебаний С—Н-связей метильная группа дает две полосы 1460 и 1397 см⁻¹, а метиленовая — полосу 1467 см⁻¹. Полоса 1460 см⁻¹ неудобна для идентификации метильной группы, так как она сильно перекрыта полосой 1467 см⁻¹. Поглощение метильной группой наблюдается при более постоянном значении частот, в то время как метиленовые полосы претерпевают некоторые смещения относительно стандартных значений. Это может быть связано, например, с тем, что под влиянием соседних ненасыщенных связей полоса 1467 см⁻¹ смещается в сторону низких частот, что является одним из подтверждений присутствия ненасыщенных связей. Так, смещение метиленовой полосы до 1420—1430 см⁻¹ позволяет предполагать присутствие таких групп как



Колебания карбонильной группы

Карбонильные соединения характеризуются сильным поглощением в области $1590\text{--}1900\text{ см}^{-1}$. Такой широкий диапазон поглощения объясняется в первую очередь большим разнообразием типов карбонильной группы и участием карбонильной группы в различного рода эффектах как внутримолекулярных, так и межмолекулярных. Все это позволяет, исследуя «карбонильную» полосу, получить надежную и обширную информацию о самой структуре органической молекулы, установить в некоторых случаях тип углеродного скелета молекулы, обнаружить наличие других функциональных групп, расположенных рядом с карбонильной.

В спектрах для всех без исключения экстрактов четко фиксируется присутствие карбонильных групп. Для многих фракций поглощение карбонильной группой представлено в виде интенсивного сложного контура.

Из всей группы полос, связанных с колебаниями карбонильной группы, наиболее четко проявляются полосы: $1760\text{--}1770$, 1740 , 1720 , $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Такое обилие полос поглощения указывает на то, что фракции содержат самые разнообразные карбонилсодержащие молекулы. Во многих спектрах полоса 1720 см^{-1} является наиболее интенсивной. В поглощении 1720 см^{-1} принимают участие кетоны, дикетоны, альдегиды. Кроме того, сочетание полос 1720 , $1610\text{--}1620$ и $1250\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ может быть отнесено за счет присутствия в пробах сложных эфиров ароматических кислот. В некоторых случаях не менее интенсивной может быть полоса 1740 см^{-1} . Эта полоса указывает на присутствие в водах алифатических кислот, их эфиров и кетоэфиров.

В спектрах некоторых проб может наблюдаться плохо разрешимая полоса 1760 см^{-1} , которая отнесена за счет лактонов. Особый интерес представляет поглощение при $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Поглощение в этой области можно связать с возможным присутствием в пробах амидов. Полоса $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$, так называемая «амидная полоса», связана с валентными колебаниями C—O-связи, сопряженной со свободной электронной парой азота.

Поглощение непредельными соединениями

Характеристические поглощения этиленовой и ароматической систем имеют много общего. Так, присутствие ароматической группы обычно обнаруживается по поглощению в области $1620\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и по сильному поглощению ниже 900 см^{-1} (замещенная ароматика). Кроме того, если в ароматических углеводородах есть ненасыщенная связь, то появляется полоса 1500 см^{-1} . Ненасыщенные соединения с одной или несколькими двойными

связями также могут быть обнаружены в области $1650-1600\text{ см}^{-1}$ и по поглощению в области внеплоскостных деформационных колебаний С—Н-связи ($900-700\text{ см}^{-1}$). Разнообразие ненасыщенных соединений обуславливает то, что поглощение чаще всего выражено в виде широких полос. Более четко эти полосы разрешаются в случае кислых экстрактов.

Условия получения спектров позволяют судить только о качественном функциональном составе водорастворенных органических веществ. Однако, используя соотношение пиковых интенсивностей соответствующих полос по методу базовой линии, предложенному А. А. Бабушкиным и другими исследователями [84], можно получить коэффициенты, сравнение которых дает возможность ориентировочно судить о количественных изменениях в соотношениях отдельных групп для различных вод. Отношение пиковых интенсивностей полос 2960 и 2930 см^{-1} (I_{2960}/I_{2930}) отражает количественное соотношение метильных и метиленовых групп в относительных единицах. То же относится и к I_{2870}/I_{2850} . Коэффициент I_{1720}/I_{1610} характеризует соотношение кислородных соединений и ароматических ненасыщенных структур. Изменения в количественных соотношениях амидов и других карбонилсодержащих соединениях можно проследить с помощью коэффициента I_{1660}/I_{1720} . Для сравнения степени окисленности водорастворенных органических веществ рассчитываются коэффициенты $I_{1720-1740}/I_{1470}$.

В качестве примера, иллюстрирующего возможности данного метода в нефтяной гидрогеологии, ниже приводятся некоторые результаты применения ИК-спектров в выявлении характерных особенностей водорастворенных органических веществ различного типа подземных вод Западной Туркмении.

Объектами исследования были следующие группы подземных вод Западной Туркмении: приконтурные и законтурные воды нефтяных месторождений и воды прибортовой части депрессии, не связанные с нефтегазовыми залежами (табл. 16). Приконтурные воды изучались на месторождениях — Вышка и Барса-Гельмес. Пробы, отобранные из нефтяных скважин, вскрывавших в интервале $400-2700$ м верхнекрасноцветную толщу, представляли собой эмульсию с содержанием нефти от 7 до 95%. Состав воды хлорнатриевый, минерализация $40-180$ г/л. К законтурным водам нефтяных месторождений отнесены воды месторождений Барса-Гельмес и Челекена. Воды Cl-Na-Ca состава с минерализацией $57-264$ г/л также приурочены к отложениям верхнекрасноцветной толщи и вскрыты в интервале $900-2700$ м. И, наконец, воды Копетдагской складчатой зоны, вскрытых скважинами и выходящих в ряде источников, приурочены к тектоническим нарушениям. Воды преимущественно Cl-Na состава с минерализацией $10-40$ г/л.

Низкие концентрации органического вещества в исследуемых водах и его способность к различного рода изменениям в про-

цессе хранения обусловили необходимость накопления его из значительных объемов (10 л) непосредственно на месте отбора пробы. Методика выделения органического вещества состояла из последовательной экстракции хлороформом (отношение растворителя к воде 1:10) в трех средах: нейтральной (природное значение рН, фракция А), кислой (рН 2–3, фракция Б) и щелочной (рН 8–10, фракция В). Из экстрактов после сушки над прокаленным сульфатом магния отгоняли растворитель, а остаток наносили в виде тонкого слоя на пластинку каменной соли и исследовали на спектрофотометре UR-10 в области 600–3500 см⁻¹.

Таблица 16
Спектральные характеристики органических веществ подземных вод Западной Туркмении

Место отбора пробы	Формула химического состава воды	R*		
		А	Б	В
Нефтяные приконтурные воды				
Вышка, скв. 792	$M_{180} \frac{Cl100}{Na78Ca17Mg5}$	1,0	1,0	0,68
Вышка, скв. 745	—	1,0	1,0	—
Барса-Гельмес, скв. 175	$M_{38} \frac{Cl96HCO_32SO_42}{Na90Ca6Mg4}$	1,0	0,97	0,68
Нефтяные законтурные воды				
Челекен, скв. 20	$M_{265} \frac{Cl100}{Na75Ca19Mg6}$	0,89	0,58	0,67
Барса-Гельмес, скв. 31	$M_{57} \frac{Cl100}{Na85Ca11Mg4}$	0,96	0,90	0,93
Воды нефтепродуктивных горизонтов				
Даната (пресный источник)	—	0,83	0,76	—
Арчман (сероводородный источник)	$M_{1,4} \frac{Cl40SO_437HCO_323}{Na56Ca29Mg15}$	0,77	0,45	0,61
Куйляр, скв. 9	$M_{27} \frac{Cl99HCO_31}{Na90Ca5Mg5}$	0,68	0,69	0,55
Даната (сероводородный источник)	$M_{27} \frac{Cl88SO_411HCO_311}{Na87Ca3Mg5}$	0,89	0,69	—
Сейт-Кердери, скв. 8	$M_{22} \frac{Cl95HCO_35}{Na93Ca3Mg1}$	—	0,68	0,58

* R — отношение пиковых интенсивностей полос 2960 и 2930 см⁻¹. Фракции: А — нейтральная; Б — кислая; В — щелочная.

Ниже приведен разбор и интерпретация группы полос поглощения только в области валентных (2800–3200 см⁻¹) и деформационных (1460–1480 см⁻¹) колебаний СН-связей и область 1660–1680 см⁻¹, где наглядно проявляется корреляционная

зависимость качественного состава водорастворенного органического вещества от характера пластовых вод. Полученные ИК-спектры содержат еще большую группу полос, которые в настоящей работе не рассматриваются.

Из наиболее характерных спектров (рис. 30) видно, что экстракты нефтяных приконтурных вод дают четкие полосы поглощения 2960—2970 и 2870 см^{-1} , которые связаны с валентными колебаниями СН-связей метильных групп. Поглощение метиленовыми группами проявляется в виде сложных полос в области 2923—2940 см^{-1} и 2850—2860 см^{-1} . Особенно четко

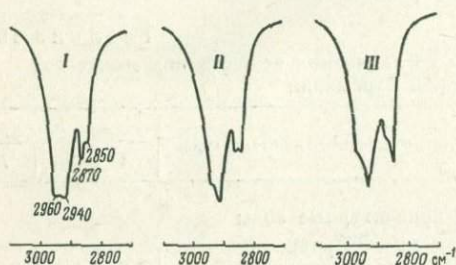


Рис. 30. ИК-спектры водорастворенных органических веществ нефтяных приконтурных (I), законтурных (II) вод и вод, не связанных с нефтяной залежью (III), в области валентных колебаний СН-связей (3000—2800 см^{-1})

фиксируются полосы, обусловленные присутствием метильных групп в спектрах нейтральной и кислой фракций. В спектрах поглощения экстрактов, не связанных с нефтяной залежью, поглощение метильными группами менее интенсивно и проявляется только в виде перегибов на плечах полос метиленовых групп. Спектры законтурных нефтяных вод занимают промежуточное положение, т. е. полосы, обусловленные поглощением метильными группами, менее интенсивны, чем в спектрах приконтурных вод, однако проявляются более четко, чем в спектрах экстрактов вод непродуктивных горизонтов. Подобное соотношение прослеживается и в области деформационных колебаний CH_2 и CH_3 групп (1340—1480 см^{-1}).

Усиление интенсивности поглощения метильными группами объясняется повышенным содержанием нафтеновых, парафиновых и ароматических углеводородов в нефтяных водах, а также меньшей окисленностью органического вещества. Условия получения спектров не позволяют установить абсолютные содержания метильных и метиленовых групп в органическом веществе исследуемых проб. Однако, используя соотношение пиковых интенсивностей соответствующих полос по методу базовой линии, можно получить коэффициенты, сравнение которых позволяет ориентировочно судить о количественных изменениях в соотношениях отдельных групп для различных вод. Отношение пиковых интенсивностей полос 2960 и 2930 см^{-1} (R) отражает в относительных единицах количественное соотношение метильных и метиленовых групп во фракциях (см. табл. 16). Воды, контактирующие с нефтяной залежью, характеризуются наиболее высокими значениями коэффициентов R , особенно для нейтральных

фракций. Это подтверждает тот факт, что доля углеводов в органической составляющей вод, контактирующих с нефтью, значительно возрастает. Для законтурных нефтяных вод R несколько меньше и, наконец, воды непродуктивных горизонтов характеризуются наименьшими значениями коэффициентов R . Для нейтральной фракции сероводородного источника площади Даната наблюдается несколько повышенное значение R (0,89). Это позволяет предполагать, что воды данного источника находятся в зависимости от нефтяной залежи и могут быть отнесены ко второму типу вод.

Характерное спектральное отличие нефтяных вод от вод непродуктивных горизонтов наблюдается и в области валентных колебаний карбонильной группы (рис. 31). В спектрах нейтральных и кислых фракций приконтурных и законтурных нефтяных вод в указанной выше

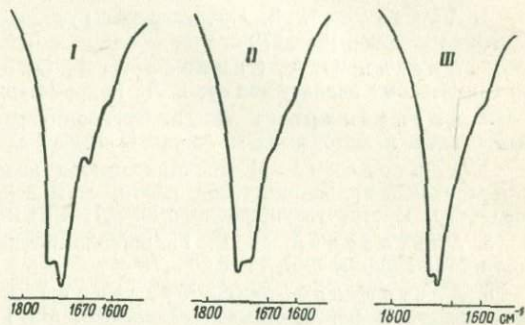


Рис. 31. ИК-спектры водорастворенных органических веществ нефтяных приконтурных (I), законтурных (II) вод и вод, не связанных с нефтяной залежью (III), в области валентных колебаний карбонильной группы (1800—1600 см⁻¹)

спектральной области наблюдается четкая полоса 1660—1670 см⁻¹ средней интенсивности, которую следует связать с возможным присутствием в водах амидов. Наиболее вероятным является третичная амидная группа. В спектрах экстрактов вод, не связанных с нефтяной залежью, «амидная» полоса не проявляется. Тот факт, что соединения с амидными группировками наблюдаются преимущественно в нефтяных водах, говорит о том, что сохранение таких характерных фрагментов органического вещества биогенного характера возможно в условиях слабого окислительного и биохимического деструктирования, т. е. в условиях, близких к условиям нефтяного захоронения. Присутствие амидов в нефтяных водах хорошо коррелируется с общей тенденцией увеличения количества азотсодержащих органических соединений, что было установлено Е. А. Барс и С. С. Коган [9] в водах мезозоя Западно-Сибирской низменности и Волгоградско-Саратовского Поволжья.

Таким образом, метод инфракрасной спектроскопии позволил показать, что органическая составляющая вод нефтяного типа характеризуется повышенным содержанием углеводов и амидов. Это дает возможность использовать полученные спектральные характеристики в комплексе с другими химико-органическими показателями в качестве нефтепоисковых признаков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айвазов Б. В. Практическое руководство по хроматографии. М., «Высшая школа», 1968, 279 с.
2. Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопицев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л., Гидрометеиздат, 1973, 269 с.
3. Александрова Л. Н. Органоминеральные производные гумусовых кислот и методы их изучения.— «Почвоведение», 1967, № 7, с. 61—72.
4. Альтовский М. Е. Микрофлора подземных вод и ее значение в образовании природных газов, нефти, серы и некоторых газовых компонентов.— «Тр. Института микробиологии АН СССР», 1961, вып. IX, с. 57—63.
5. Альтовский М. Е. Гидрогеологические показатели нефтегазоносности. М., «Недра», 1967, 121 с.
6. Альтовский М. Е., Кузнецова З. И., Швецов В. М. Образование нефти и формирование ее залежей. М., Гостоптехиздат, 1958, 167 с.
7. Бакулина А. Г., Скопинцев Б. А. Определение валового содержания органического углерода в природных водах методом сухого сжигания.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 52. Л., 1969, с. 133—142.
8. Барс Е. А., Коган С. С. К вопросу о содержании летучих жирных кислот в подземных водах как показателя нефтегазоносности.— «Нефтегазовая геология и геофизика», 1969, № 5, с. 26—29.
9. Барс Е. А., Коган С. С. Методика изучения органического вещества подземных вод и основные результаты ее применения. В кн.: Закономерности формирования и размещения месторождений нефти и газа. М., «Недра», 1970, с. 66—82.
10. Барс Е. А., Коган С. С. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей. М., «Недра», 1973, 128 с.
11. Бейкер Е. Г. Образование нефти путем скопления углеводородов осадков.— В кн.: «Геохим. симпозиум при V Всемирном нефт. конгрессе». М., 1960, с. 71—78.
12. Берлин А. Я. Техника лабораторной работы в органической химии. М., «Химия», 1973, 368 с.
13. Бестужев М. А. Углеводороды нефти.— В кн.: Основные аспекты геохимии нефти. М., «Недра», 1970, с. 83—110.
14. Бондаренко Г. П. Экспериментальные данные к вопросу о роли гумусовых кислот в геохимии меди, свинца и цинка. В кн.: Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докладов, т. 11. М., 1971, с. 877—878.
15. Бондаренко Н. Ф. О природе фильтрационных аномалий жидкостей.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 177, № 2, с. 383—386.
16. Бродовская А. А., Быкова Е. Л., Франкевич С. С. Двухступенчатый метод полного определения органического углерода в природных водах. Экспресс-информация, ОНТИ — ВИЭМС, вып. 26. М., 1967, 6 с.
17. Брызгалов В. А., Семенов А. Д. О возможных погрешностях при определении летучих и нелетучих органических кислот в природных и загрязненных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 40, Л., 1965, с. 164—167.

18. Брызгалов В. А., Семенов А. Д. Определение органических кислот в подземных водах.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., ВНИИОЭНГ, 1967, с. 243—247.
19. Бугельский Ю. Ю. О роли органического вещества в процессах гипергенной миграции никеля.— В кн.: Тр. Межвузовской конференции по гидрогеохимическим и палеогидрогеологическим методам исследований в целях поисков месторождений полезных ископаемых. Томск, 1969, с. 22—25.
20. Бунакова Г. В. Методы анализа органических веществ подземных минеральных вод (методические указания). Изд. Пятигорск. Гос. ин-та курортологии и физиотерапии, 1969, 41 с.
21. Быкова Е. Л. Капиллярно-люминесцентный метод качественного анализа органического вещества подземных вод.— В кн.: Методическое руководство по гидрогеологии для оценки перспектив нефтегазоносности. М., 1961, с. 122—125.
22. Быкова Е. Л. К вопросу изучения органического вещества подземных вод Дагестанской АССР. В кн.: Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии, № 19. М., 1961, с. 153—162.
23. Быкова Е. Л. Метод определения органических кислот в высокоминерализованных подземных водах перегонкой с водяным паром с потенциометрическим концом.— «Бюлл. ОНТИ ВИМС», 1964, № 3 (53), с. 94—99.
24. Быкова Е. Л., Бродовская А. А., Дудова М. Я. Методы исследования органических веществ подземных вод. М., «Недра», 1969, 98 с.
25. Быкова Е. Л., Голева Г. А. Изучение микрокомпонентного состава и органических веществ минеральных вод Прикарпатья. Международный геологический конгресс, XXIII сессия. Доклады советских геологов, проблема 2. «Генезис минеральных и термальных вод», М., «Наука», 1968, с. 127—132.
26. Быкова Е. Л., Голева Г. А., Декусар З. Б. Результаты изучения органических веществ в подземных водах Камчатки.— «Геохимия», 1971, № 2, с. 225—236.
27. Быкова Е. Л., Мелькановицкая С. Г., Швецов В. М. Распределение органических кислот в подземных водах.— «Советская геология», 1971, № 7, с. 135—142.
28. Быкова Е. Л., Никитина И. Б. Взаимосвязь железа и кремния с органическим веществом в природных водах Южной Якутии.— «Геохимия», 1966, № 10, с. 1258—1261.
29. Валиев К. А., Емельянов М. П. Исследование поступательной диффузии молекул в спирто-водяных смесях методом спинного эха.— «Журнал структурной химии», 1964, т. 5, № 1, с. 7—12.
30. Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. IV, книга вторая. «История природных вод», изд. АН СССР, М., 1960, 651 с.
31. Герасюто З. С. Органическое вещество вод и его нефтепоисковое значение. «Тр. Всесоюз. нефт. науч.-исслед. геологоразвед. ин-та», вып. 227. Л., «Недра», 1969, с. 217—233.
32. Германов А. И., Пантелеев В. М. Органическое вещество подземных вод в инфильтрационном эпигенезе.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1967, № 12, с. 113—120.
33. Германов А. И., Пантелеев В. М. К геохимии гипергенной миграции меди в Джекказганском рудном поле.— «Геохимия», 1970, № 3, с. 358—363.
34. Героут В., Гут И. Адсорбционная хроматография.— В кн.: Лабораторная техника органической химии. Под ред. Б. Кейла. М., 1966, с. 335—378.
35. Гецеу В. В., Мирзоев В. А. К методике определения групп органических веществ в пластовых водах.— В кн.: Науч. сообщ. Дагест. ун-та, Махачкала, 1968, вып. 4, с. 103—105.

36. Голева Г. А., Быкова Е. Л., Воробьева И. Н. Распределение и формы миграции меди в подземных водах.— «Геохимия», 1968, № 45, с. 586—594.

37. Голубева М. Т. Об определении ароматических углеводов в воде.— «Лабораторное дело», 1961, № 8, с. 25—28.

38. Григорович З. И., Самойлов О. Я. Стабилизация структуры воды молекулами неэлектролитов и растворимость.— «Журнал структурной химии», 1962, т. 3, № 4, с. 464—469.

39. Дагенс Э. Т., Ройтер Дж. Х. Аналитические методы исследования в органической геохимии.— В кн.: Органическая геохимия. М., 1967, вып. 1, с. 5—32.

40. Дацко В. Г., Дацко В. Е. Метод определения органического углерода в природных водах.— Докл. АН СССР, 1950, т. 73, № 2, с. 337—339.

41. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., «Мир», 1969, 247 с.

42. Дудова М. Я. Нафтеновые кислоты подземных вод и методы их исследования.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967, с. 246—257.

43. Дудова М. Я. Определение органического азота по микрометоду Кьельдаля в водах, содержащих большое количество минерального азота.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 30, Л., 1960, с. 145—148.

44. Дудова М. Я. Применение метода А. Крога и А. Кейса для определения органического азота в подземных водах.— «Тр. ВСЕГИНГЕО, Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии», сб. 9. М., 1961, с. 163—171.

45. Дудова М. Я., Дитерихс О. Д. Определение ароматических углеводов в подземных водах экстракционным методом.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 50, Л., 1969, с. 115—120.

46. Дудова М. Я., Качанова Е. Е. Определение нафтеновых кислот методом тонкослойной хроматографии. Экспресс-информация, ВСЕГИНГЕО — ВИЭМС, вып. 4, М., 1966, 7 с.

47. Дятловицкая Ф. Г., Мактаз Э. Д. Раздельное определение летучих фенолов в воде при помощи хроматографии в тонком слое.— «Гигиена и санитария», 1965, т. 30, № 6, с. 60—64.

48. Европейские стандарты питьевой воды. Женева, «Медицина», 1972, 60 с.

49. Жуковский А. П., Сидорова А. И. Оценка числа упорядоченных молекул воды в разбавленных растворах неэлектролитов по инфракрасным спектрам поглощения.— «Журнал структурной химии», 1961, т. 12, № 3, с. 534—535.

50. Зингер А. С. Газогидрохимические критерии оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья). Изд. Сарат. ун-та, 1966, 475 с.

51. Зингер А. С. Органическое вещество подземных вод и его использование для прямой оценки нефтегазоносности локальных структур (на примере Нижнего Поволжья).— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967, с. 51—61.

52. Зингер А. С., Кравчик Т. Э. Низшие органические кислоты в подземных водах Нижнего Поволжья (генезис и возможность использования в нефтепоисковых целях).— Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 693—696.

53. Значение воднорастворенных органических веществ в формировании подо-бромных вод.— «Советская геология», 1969, № 10, с. 143—147. Авт.: Е. Л. Быкова, В. М. Шведа, И. К. Шилов и др.

54. Иванова Г. А., Мелькановицкая С. Г. Бензол и его гомологи в пластовых водах Енисей-Хатангского прогиба.— «Геология нефти и газа», 1973, № 2, с. 27—34.

55. ИК-спектры гуминовых кислот природных вод.— В кн.: Гидрохи-

- мические материалы, т. 38, Л., 1964, с. 157—161. Авт.: А. Д. Семенов, И. М. Семенова, И. А. Гончарова и др.
56. Использование диффузионного метода при определении органического азота в природных водах. В кн.: Гидрохимические материалы, т. 41, Л., 1966, с. 58—62. Авт.: А. П. Пашанова, А. Д. Семенов, Л. И. Немцева и др.
57. Каплин В. Т., Фесенко Н. Т. Колориметрическое определение фенолов с помощью диметиламиноантипирина (пирамидона) при содержании их в литре 0,001 мг и выше.— В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., 1962, с. 136—140.
58. Карцев А. А. Основы геохимии нефти и газа. М., «Недра», 1969, 269 с.
59. Карцев А. А. Гидрогеология нефтяных и газовых месторождений. М., «Недра», 1972, 280 с.
60. Карцев А. А., Дудова М. Я., Абрамова О. П. Органическое вещество в горных растворах.— «Изв. АН СССР, сер. геол.», 1969, № 7, с. 137—138.
61. Карцев А. А., Дудова М. Я., Дитерихс О. Д. Гомологи бензола в подземных водах и их связь с нефтью.— «Геология нефти и газа», 1969, № 7, с. 41—45.
62. К вопросу об определении общего содержания органических веществ в подземных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 50, Л., 1969, с. 108—114. Авт.: Е. А. Барс, С. С. Коган, Н. Н. Биткова и др.
63. Кейл Б. Разделение веществ при помощи мембран.— В кн.: Лабораторная техника органической химии. М., «Мир», 1966, с. 195—197.
64. Келлер В. Д., Хуанг В. Х. Воздействие органических кислот на некоторые земные и лунные силикатные минералы и породы.— В кн.: Междунар. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. II, М., 1971, с. 693—694.
65. Ковда В. А. Основы учения о почвах. М., «Наука», 1973, кн. 1, с. 296—321.
66. Коган С. С., Михеева Н. И. Определение углерода органических веществ в минерализованных водах.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение в нефтяной геологии. М., 1967, с. 224—234.
67. Корценштейн В. Н. Сравнительная характеристика содержания бензола в пластовых водах мезозойских комплексов Южного Мангышлака и Восточного Предкавказья.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 3, с. 697—699.
68. Коул А. Р. Г. Применение инфракрасной спектроскопии. Методы органической химии. Под редакцией А. Вайсбергера, т. II, М., «Химия», 1967, с. 158—200.
69. Крестов Г. А. Термодинамическая характеристика структурных изменений воды, связанных с гидратацией ионов.— «Журнал структурной химии», 1962, т. 3, № 2, с. 137—142.
70. Крылова Л. П. Определение углерода органического вещества природных вод методом сухого сжигания.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 26, Л., 1957, с. 237—242.
71. Кузнецов С. И., Романенко В. И. Микробиологическое изучение внутренних водоемов (лабораторное руководство). М.—Л., изд. АН СССР, 1963, с. 129, ч. 1, разд. 3, Стерилизация, с. 9—11.
72. Лурье А. А. Сорбенты и хроматографические носители (справочник). М., «Химия», 1972, 320 с.
73. Мак-Аулиф К. Растворимость парафиновых, циклопарафиновых, олефиновых, ацетиленовых, циклоолефиновых и ароматических углеводородов в воде.— В кн.: Органическая геохимия, вып. 2, М., 1970, с. 168—182.
74. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. М., «Мир», 1970, 277 с.
75. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. М., «Наука», 1964, 315 с.

76. Мартин Д. Ф. Химия моря. Л., Гидрометеиздат, 1973. с. 7—14.
77. Матусевич В. М., Швец В. М. Нефтегазопоисковое значение органических кислот подземных вод Западно-Сибирского бассейна.— «Геология нефти и газа», 1973, № 10, с. 63—69.
78. Мелькановицкая С. Г. Определение алифатических кислот C_1 — C_5 в подземных водах нефтегазоносных районов.— В кн.: Газовая хроматография, вып. 13. М., 1970, с. 59—62.
79. Мелькановицкая С. Г. Газохроматографическое определение в воде ароматических углеводородов C_6 — C_8 .— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 53. Л., 1972, с. 153—162.
80. Мелькановицкая С. Г., Горбушина Л. В., Ривман О. И. Исследования органических компонентов сульфидных вод при решении вопроса об их формировании (на примере вод Чимона и Оби-Шифо, Фергана).— «Изв. вузов, Геология и разведка», 1974, № 5, с. 90—94.
81. Мелькановицкая С. Г., Столярова А. С. Использование газовой хроматографии для определения некоторых групп органических веществ в природных водах.— В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по химическим и инструментальным методам анализа природных и сточных вод. М., 1973, с. 33—34.
82. Мелькановицкая С. Г., Швец В. М., Быкова Е. Л. Распределение ароматических углеводородов C_6 — C_8 в подземных водах.— «Геохимия», 1973, № 2, с. 270—278.
83. Методические исследования в области изучения органического вещества подземных вод нефтегазоносных областей (сборник статей). М., «Наука», 1971, 79 с.
84. Методы спектрального анализа. М., Изд-во МГУ, 1962, с. 201. Авт.: А. А. Бабушкин, П. А. Бакулин и др.
85. Молчанов В. И., Гонцов А. А. Водорастворимые органические соединения как исходные вещества нефтей.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 3, с. 681—683.
86. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965, 216 с.
87. Некоторые данные о влиянии повышенных температур на переход органических веществ из горных пород в водные растворы. Докл. АН СССР, 1969, т. 189. № 5, с. 1103—1106. Авт.: И. Г. Киссин и др.
88. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. Газожидкостная хроматография. Л., «Недра», 1966, 471 с.
89. О методике экстракции битумоидов из пород.— «Геология и геофизика», 1966, № 2, с. 135—139. Авт.: А. Э. Конторович, В. Г. Винокур и др.
90. Определение примесей летучих компонентов в воде.— «Тр. ВНИГНИ», 1973, вып. 112, с. 11—18. Авт.: М. Л. Сазонова, А. А. Жуховицкий, Н. И. Ракица и др.
91. Опыт определения миграционных форм растворенных веществ в природных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 47. Л., Гидрометеиздат, 1968, с. 194—202. Авт.: А. Д. Семенов, В. Г. Залетов и др.
92. Органические вещества и микрофлора подземных вод и их значение в процессах нефтегазообразования. М., Гостоптехиздат, 1962, 294 с. Авт.: М. Е. Альтовский, Е. Л. Быкова и др.
93. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. Под ред. Вайсбергера. М., Изд-во иностр. лит., 1958, 519 с.
94. О составе органических компонентов горных растворов.— «Изв. вузов, Нефть и газ», Баку, 1970, № 9, с. 24—30. Авт.: А. А. Карцев, О. П. Абрамова и др.
95. Пантелеев В. М., Нечаева Т. П., Беляева З. Н. Влияние органических кислот на растворимость сульфидных минералов меди, свинца

и цинка.— В кн.: Современные методы исследований в гидрогеологии и инж. геол. М., Изд. ВСЕГИНГЕО, 1970, с. 75—77.

96. Петухова Л. А. Определение общего фосфора методом фотохимического окисления.— «Информ. бюл. Ин-та биологии внутренних вод АН СССР», 1971, № 17, 8 с.

97. Пospelов Г. Л., Козлова Л. Е., Гонцов А. А. Возможные механизмы образования нефтяных залежей из водо-нефтяных растворов в продуктивной гидродинамической среде.— В кн.: Генезис нефти и газа. М., «Недра», 1967, с. 381—388.

98. Пoтылицын А. Л. Состав вод, сопровождающих нефть и выбираемых грязевыми вулканами.— «Журнал Русского физико-химического общества», 1883, т. 15, вып. 6, 7, с. 388—401.

99. Пределно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде (Справочное пособие для выбора и гигиенической оценки методов обезвреживания промышленных отходов). Л., «Химия», 1975, 456 с.

100. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., «Недра», 1970, 488 с.

101. Розанов Е. П. Использование углеводов микроорганизмами.— В кн.: Успехи микробиологии. М., 1967, № 4, с. 61—96.

102. Роль органических веществ подземных вод в миграции и концентрации иода, брома и бора.— «Тр. ВСЕГИНГЕО», 1970, вып. 33, с. 13—95. Авт.: В. М. Швец, Е. Л. Быкова и др.

103. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд. АН СССР, 1957, 180 с.

104. Самойлов О. Я. К теории высаливания из водных растворов.— «Журн. структурной химии», 1970, т. 11, № 6, с. 990—993.

105. Самойлов О. Я., Соколов Д. С. Связь вертикальной гидрохимической зональности артезианских вод с особенностями теплового движения молекул воды и ионов в растворе.— «Изв. АН СССР. Сер. геол.», 1957, № 9, с. 72—80.

106. Семенов А. Д. Методы исследования органических веществ природных вод.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 45. Л., 1967, с. 173—188.

107. Семенов А. Д., Брызгалов В. А., Дацко В. Г. Потенциметрическое определение органических кислот в природных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 38. Л., 1964, с. 137—143.

108. Семенов А. Д., Ивлева И. Н., Дацко В. Г. Концентрирование и определение аминокислот в пресных водах и гидролизатах.— В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., 1962, с. 104—106.

109. Семенов А. Д., Ивлева И. Н., Дацко В. Г. Спектрофотометрическое определение гуминовых кислот.— В кн.: Современные методы анализа природных вод. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 102—103.

110. Семенов А. Д., Страдомская А. Г., Зурина Л. Ф. Ускоренный люминесцентно-хроматографический метод определения нефтепродуктов в природных водах.— «Гигиена и санитария», 1970, № 5, с. 66—68.

111. Семенова Н. К. Способ выделения перегнойных кислот из исследуемых объектов. Авт. свид. СССР № 338848, 1971.— «Бюлл. изобретений», 1972, № 16, с. 173—174.

112. Семенова Н. К. Метод концентрирования и количественного определения гумусовых кислот и железа в природных водах.— В кн.: Тезисы докл. на Всесоюз. совещ. по химическим и инструментальным методам анализа природных и сточных вод. Ч. 1, М., 1973, 28 с.

113. Семенова Н. К. Способ количественного определения общего содержания железа в природных водах, Авт. свид. СССР № 390444, 1971.— «Бюлл. изобретений», 1973, № 30, 147 с.

114. Сеньюков В. М., Талдыкина И. Н. К вопросу о значении органических кислот, растворенных в пластовых водах в образовании углеводов.— «Тр. ВНИИГаз», 1964, вып. 22/30, с. 162—167.

115. Синявский В. Г. Селективные иониты. Киев, «Техника», 1967, 166 с.

116. Сироткина И. С., Варшал Г. М., Лурье Ю. Ю. Хроматографические и сорбционные методы в анализе растворенных органических веществ природных вод.— В кн.: Тезисы докл. на Всесоюз. совещании по химическим и инструментальным методам анализа природных и сточных вод, ч. 2, М., 1973, с. 82—83.

117. Сироткина И. С., Загудаева Н. С., Варшал Г. М. Концентрирование растворенных органических веществ речных вод методом вымораживания и лиофильной сушки.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 53. Л., 1972, с. 147—152.

118. Сироткина И. С., Загудаева Н. С., Варшал Г. М. Хроматографическое разделение органических веществ речных вод на сефадексах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 57. Л., 1973, с. 153—163.

119. Смирнов С. И. Происхождение солености подземных вод седиментационных бассейнов. М., «Недра», 1971, 216 с.

120. Смит Х. Качественный и количественный состав нефти.— В кн.: Органическая геохимия, вып. 3. М., 1971, с. 5—141.

121. Соейер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимическая деструкция органических веществ при определении фосфора в поверхностных пресных водах.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 50. Л., 1969, с. 102—107.

122. Соейер В. Г., Семенов А. Д. Фотохимический метод определения органического углерода.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 56. Л., 1971, с. 111—119.

123. Солодовникова Р. С., Янкина Р. Н. Определение органического вещества в природных водах. Возможность применения электронного микроскопа для изучения гуматов металлов.— «Тр. Межвузовской конф. по гидрогеохим. и палеогидрогеол. методам исследования в целях поисков мест полезных ископаемых». Томск, 1969, с. 30—35.

124. Старки Е. Синтезы органических препаратов. Сб. 2. М., Изд-во иностр. лит., 1949, 227 с.

125. Сурков В. Н. Содержание органических веществ в минеральных водах Северного Кавказа.— «Сб. трудов практических врачей курортов КМВ», т. 6. Ставропольское книжное издательство, 1963, с. 286—298.

126. Терентьев А. П., Терентьева Е. А. Успехи органического элементарного анализа.— «Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», 1959, т. 4, № 2, с. 242—250.

127. Товарницкий В. И., Глухарев Г. П. Ультрафильтры и ультрафильтрация. М., «Медгиз», 1951, 91 с.

128. Удодов А. П., Шварцев С. Л., Рассказов Н. М. Основные факты и особенности миграции микрокомпонентов в подземных водах зоны гипергенеза.— В кн.: Международн. геохим. конгресс. Тезисы докл., т. II. М., 1971, с. 736—737.

129. Унифицированные методы исследования качества воды, ч. I, раздел I. М., Издание Совета экономической взаимопомощи, 1965, 364 с.

130. Унифицированные методы анализа вод. Под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1973, 376 с.

131. Флоровская В. Н. Люминесцентно-битуминологический метод в нефтяной геологии. М., Изд. МГУ, 1957, 291 с.

132. Фотиев А. В. К изучению гумуса болотных вод.— «Почвоведение», 1964, № 12, с. 95—96.

133. Фотиев А. В., Фотиева В. Н. Действие замораживания на природные растворы гумусовых веществ.— «Биология внутренних вод» (Информ. бюлл.), 1973, № 20, с. 59—61.
134. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод.— В кн.: Гидрохимические материалы, т. 69. Л., 1973, с. 143—151. Авт.: Г. М. Варшал, Т. К. Велюханова, И. С. Сироткина и др.
135. Ходжакулиев Я. А., Суббота И. М., Абрамова О. П. Водорастворенное органическое вещество и его нефтегазопосконое значение. Ашхабад, Изд. Ин-та геологии Управления геологии СМ ТССР, 1972, 231 с.
136. Хоменко А. Н., Гончарова И. А. Выделение и концентрирование нелетучих органических кислот, растворенных в природных водах. В кн.: Гидрохимические материалы, т. 48. Л., 1968, с. 77—82.
137. Хоменко А. Н., Гончарова И. А., Жук И. П. Раздельное определение летучих фенолов в природных водах. Тезисы докл. совещания «Состояние и перспективы развития исследований загрязнения и самоочищения поверхностных вод суши». Новочеркасск, 1972, с. 278—279.
138. Хроматография в тонких слоях. Под ред. Э. Штала. М., «Мир» 1965, 508 с.
139. Шабарова Н. Т. Распределение органического вещества в подземных водах.— «Сов. геология», 1971, № 8, с. 83—97.
140. Шакс И. А. Характеристика некоторых фракций органического вещества природных вод по данным инфракрасной спектроскопии.— В кн.: Органическое вещество подземных вод и его значение для нефтяной геологии. М., 1967, с. 280—289.
141. Швец В. М. К геохимии органических веществ подземных вод.— «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1971, т. 46, вып. 5, с. 122—134.
142. Швец В. М. Об органическом веществе в подземных водах месторождений нефти и газа.— «Геология нефти и газа», 1972, № 4, с. 55—60.
143. Швец В. М. Органические вещества подземных вод. М., «Недра», 1973, 191 с.
144. Швец В. М., Кирюхин В. К. Органические вещества в минеральных лечебных водах.— «Бюлл. МОИП, отд. геол.», 1974, т. 49, вып. 6, с. 83—96.
145. Швец В. М., Селецкий Ю. Б. Органические вещества в термальных водах Южной Камчатки.— «Докл. АН СССР», 1968, т. 182, № 2, с. 441—444.
146. Швец В. М., Шилов И. К. Об органических веществах в подземных водах юго-западной части Азово-Кубанского артезианского бассейна.— «Геология нефти и газа», 1968, № 8, с. 46—49.
147. Шевченко М. А. Органические вещества в природной воде и методы их удаления. Киев, «Наукова думка», 203 с.
148. Шингляр М. Газовая хроматография в практике. М., «Химия», 1964, 195 с.
149. Шпикитер В. О. Методы исследования биополимеров с помощью аналитической центрифуги.— В кн.: Современные методы в биохимии. М., 1964, с. 5—7.
150. Яшкичев В. И., Самойлов О. Я. О влиянии молекул неэлектролитов на структуру водных растворов.— «Журнал структурной химии», 1962, т. 3, № 2, с. 211—214.
151. Abrams I. M., Breslin R. P. Recent studies on the removal of organics from water. «Proc. Internat. Water Conf., Pittsburgh, Pa, 1965», Pittsburgh, Pa, s. n., p. 155—157.
152. Aly O. M. Separation of phenols in waters by thin layer chromatography. «Water Res.», 1968, v. 2, p. 587—595.

153. Argauer R. J. Rapid procedure for the chloroacetylation of microgram quantities of phenols and detection by electron-capture gas chromatography. «Anal. Chem.», 1968, v. 40, N 1, p. 122—124.
154. Baker R. A. Trace organic contaminant concentration by freezing—I. Low inorganic aqueous solutions. «Water Res.», 1967, v. 1, N 1, p. 61—77.
155. Baker R. A. Trace organic contaminant concentration by freezing—II. Inorganic aqueous solutions. «Water Res.», 1967, v. 1, N 2, p. 97—113.
156. Baker R. A., Malo B. A. Water quality characterization-trace organics. «J. Sanit. Engng. Div.», 1967, v. 93, N 6, p. 41—54.
157. Blazejczak J., Van der Weide B. M. Dosage de faibles quantités d'hydrocarbures aromatiques dans les eaux de formation. «Bull. Centre rech Pau», 1967, v. N 1, p. 199—202.
158. Bonnichsen R., M. D., Maehly A. C., Moeller M. Poisoning by volatile compounds I. Aromatic hydrocarbons. «J. Forensic Sci.», 1966, v. 11, N 2, p. 186—204.
159. Buelow R. W., Carswell J. K., Symons J. M. An improved method for determining organics by activated carbon adsorption and solvent extraction—Pt. I. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1973, v. 65, N 1, p. 57—72.
160. Buelow R. W., Carswell J. K., Symons J. M. An improved method for determining organics by activated carbon adsorption and solvent extraction—Pt. II. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1973, v. 65, N 3, p. 195—199.
161. Burnham A. K., Calder G. V., Fritz J. S., Junk G. A., Svec H. J., Wills R. Identification and estimation of neutral organic contaminants in potable water. «Anal. Chem.», 1972, v. 44, N 1, p. 139—142.
162. Chalupa J. Humic acids in water. I. Methods of preparation and determination. «Sbornik Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, 1963», Technologie vody 7 (1), Praha, 1964, p. 17—55.
163. Coggeshall N. D., Hanson W. E. Method of geochemical prospecting. U. S. Patent, N 2,767,320, 1956.
164. Davis J. B. Distribution of naphthenic acids in an oil-bearing aquifer. «Chem. Geol.», 1960, v. 5, N 2, p. 89—97.
165. Dilallo R., Albertson O. E. Volatile acids by direct titration. «J. Water Pollut. Control. Federat.», 1961, v. 33, N 4, p. 356—365.
166. Dressmann R. C. Elimination of «memory» peaks encountered in aqueous—injection gas chromatography. «J Chromatogr. Sci.», 1970, v. 8, N 5, p. 265—266.
167. Forsyth W. G. C. Studies on the more soluble complexes of soil organic matter. I. A method of fractionation. «Biochem. J.», 1947, v. 4, N 2, p. 76—181.
168. Geddes D. A. M., Gilmour M. N. The control of ghosting, a major source of error in gas-liquid chromatographic determinations of C₂—C₅ acids. «J. Chromatogr.», 1970, v. 8, N 7, p. 394—397.
169. Goren-Strul S., Kieijn H. F. W., Mostaert A. E. Identification and determination of phenols and chlorphenols in very dilute aqueous solutions by gas-liquid chromatography, paper chromatography and spectrophotometry. «Anal. Chim. acta», 1966, v. 34, N 3, p. 322—336.
170. Hellmann H. Über die Durchlässigkeit von kunststoffbehältern für Kohlenwasserstoffe bei der Wasseranalyse. «Z. Anal. Chem.», 1969, Bd. 244, S. 44—45.
171. Gjessing E. T. Use of «Sephadex» gel for the estimation of molecular weight of humic substances in natural water. «Nature», 1965, v. 208, № 5015, p. 1091—1092

172. Kaiser H. Zum Problem der Nachweisgrenze. «Z. Anal. Chem.», 1965, Bd. 209, N 1, S. 1—18.
173. Kunte H. Kanzerogene Substanzen in Wasser und Boden. XVIII. Die Bestimmung von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels Misch-Dünnschicht-Chromatographie und Fluoreszenzmessung. «Arch. Hyg. und Bakteriol.», 1967, B. 151, N 3—4, S. 193—201.
174. Lambert G. Identification des pollutions dues aux hydrocarbures par recours à la chromatographie en couche mince. «Tribune de CEBEDEAU», 1966, v. 18, N 266, p. 21—22.
175. Mangel M. S. A treatment of complex ions in sea water. «Mar. Geol.», 1971, v. 11, N 2, p. M24—M26.
176. Martin D. F., Pierce R. H. A convenient method of analysis of humic acid in fresh water. «Environ. Lett.», 1971, v. 1, N 1, p. 49—52.
177. McAuliffe C. D. Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin and aromatic hydrocarbons. «J. Phys. Chem.», 1966, v. 70, N 4, p. 1267—1275.
178. McAuliffe C. D. Determination of dissolved hydrocarbons in subsurface brines. «Chem. Geol.», 1969, v. 4, N 1—2, p. 225—233.
179. McAuliffe C. D. Geochemical method of prospecting for petroleum. U. S. Patent, N 3,345, 137, 1967.
180. Methods for chemical analysis of fresh waters. Ed. Golterman H. L., Oxford—Edinburg, «Blackwell Sci. Publ.», 1970, 166 p.
181. Middleton F. M., Braus H., Ruchhoff C. C. Fundamental studies of taste and odor in water supplies. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1952, v. 44, N 6, p. 538—546.
182. Obenaus R. Huminsäuren natürlicher Gewässer. II. Quantitative Bestimmung der Huminsäuren. «Schweiz. Z. Hydrol.», 1964, B. 26, N 1, S. 74—90.
183. Obenaus R. Huminstoffe. «Limnologica», 1966, B. 4, S. 321—322.
184. Osterroht Ch. Probleme der Isolierung und Anreicherung organischer Substanz aus dem Meerwasser — «Kiel. Meeresforsch.», 1972, B. 28, N 1, S. 48—53.
185. Pocklington R. Determination of nanomolar quantities of free amino acids dissolved in North Atlantic Ocean waters. «Anal. Biochem.», 1972, v. 45, p. 403—421.
186. Riley J. P. Analytical chemistry of sea water. «Chemical Oceanogr.», London, Academ. Press, 1965, v. 2, ch. 21, p. 295—424.
187. Riley J. P., Taylor D. The analytical concentration of traces of dissolved organic materials from sea water with Amberlite XAD-1 resin. «Anal. Chim. Acta», 1969, v. 46, p. 307—309.
188. Robinson L. R., O'Connor J. T., Engelbrecht R. S. Organic materials in Illinois ground water. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1967, v. 59, N 2, p. 227—236.
189. Ryckman D. W., Burbank N. C., Edgerley E. New techniques for the evaluation of organic pollutants. «J. Amer. Water Works Assoc.», 1964, v. 56, N 8, p. 975—983.
190. Seidl J., Krška F. Adsorption von Phenolen aus den wäßrigen Lösungen an nichtionogenen Adsorberharzen. «Angew. makromol. Chem.», 1973, B, 28, S. 87—94.
191. Shapiro J. Concentration of volatile substances in aqueous solution and production of water free of organics by freezing out. «J. Anal. Chem.», 1967, v. 39, N 2, p. 280.
192. Smith D., Lichtenberg J. J. Determination of phenols in surface waters by thin-layer chromatography. Amer. Soc. Test. Mater., Spec. Tech. Publ., 1969, N 448, p. 78—95.

193. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. New York, 1965, 769 p.

194. Ströhl G. W. Beitrag zur Analyse flüchtiger Phenole in Oberflächen und Abwässern. «Mikrochim. acta», 1969, N 1, S. 130—133.

195. Swinnerton J. W., Linnenbom V. J. Gaseous hydrocarbons in sea water. determination. «Science», 1967, v. 156, N 3778, p. 1119—1120.

196. Thielemann H. Trinkwasserhygienische bzw. chemische Untersuchungen über Vorkommen und Identifizierung geschmacksbeeinträchtigender Phenolverbindungen in uferfiltrierten Oberflächenwasser und Grundwasser unter Berücksichtigung dünn-schichtchromatographischer Untersuchungsmethodik (Wasserwerk Halle—Beesen). «Z. ges. Hyg.», 1968, B. 14, N 12, S. 893—898.

197. Virtanen A. J., Pulkki L. The volatility with steam of water-soluble organic substances. «J. Amer. Chem. Soc.», 1928, v. 50, p. 3138.

198. Webb K. L., Wood L. Improved techniques for analysis of free amino acids in seawater. «Technicon Sympos, v. I, Automat. Analyt. Chem, New York City. 1966». White Plains, New York, Mediad Inc., 1967, p. 440—444.

199. Zarrella W. M., Mousseau R. J., Coggeshall N. D., Norris M. S., Schroyer G. J. Analysis and significance of hydrocarbons in subsurface brines. «Geochim. et cosmochim. acta», 1967, v. 31, N 7, p. 1155—1166.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	5

Часть I

Органические вещества гидрогеосферы и их геохимическое значение

Глава 1. Формирование и закономерности распространения органических веществ в подземных водах <i>В. М. Швец</i>	7
Источники поступления органических веществ в подземные воды . .	7
Процессы, условия и факторы формирования органических веществ подземных вод	13
Содержание, состав и закономерности распределения органических веществ в подземных водах . . .	17
Глава 2. Особенности содержания и состав органических веществ в различных типах подземных вод <i>В. М. Швец</i>	24
Органические вещества в пресных грунтовых и межпластовых водах	24
Органические вещества в минеральных лечебных водах	25
Органические вещества в термальных водах	28
Органические вещества в подземных водах нефтегазовых месторождений	30
Глава 3. Участие органических веществ подземных вод в геохимических процессах. <i>В. К. Кирюхин, В. М. Швец</i>	35
Роль органических веществ подземных вод в нефтегазообразовании	35
Значение водорастворенных органических веществ в миграции и концентрации химических элементов в подземных водах	38
Влияние органических веществ на изменение молекулярно-кинетических свойств воды	43

Часть II

Методы исследования органических веществ подземных вод

Глава 1.	Общие рекомендации. <i>С. Г. Мелькано- новицкая</i>	54
	Отбор проб и консервирование . .	54
	Оценка правильности, точности (воспроизводимости) и чувстви- тельности методов	57
Глава 2.	Методы фракционирования и кон- центрирования. <i>С. Г. Мелькано- новицкая</i>	60
	Перегонка с паром	61
	Выпаривание	62
	Вымораживание	63
	Диализ, ультрафильтрация, цент- рифугирование	64
	Экстракция	65
	Сорбционные методы концентриро- вания	66
	Хроматографические методы фрак- ционирования и анализа	72
Глава 3.	Определение общего содержания водорастворенных органических веществ и отдельных элементов, входящих в их состав. <i>В. К. Ки- рюхин</i>	76
	Окисляемость	79
	Органический углерод ($C_{орг}$)	81
	Органический азот ($N_{орг}$)	95
	Органический фосфор ($P_{орг}$)	104
Глава 4.	Методы количественной оценки отдельных групп и индивидуаль- ных соединений. <i>С. Г. Мелька- новицкая</i>	106
	Органические кислоты	106
	Бензол и его гомологи	142
	Фенолы	149
Глава 5.	Определение качественного состава водорастворенных органических веществ. <i>В. К. Кирюхин</i>	160
	Капиллярно-люминесцентный ана- лиз водорастворенных органичес- ких веществ	161
	Изучение функционального состава водорастворенных органических веществ подземных вод методом инфракрасной спектроскопии	164
	Список литературы	178

ВАЛЕРИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ КИРЮХИН
СОФЬЯ ГРИГОРЬЕВНА МЕЛЬКАНОВИЦКАЯ
ВЛАДИМИР МИХАЙЛОВИЧ ШВЕЦ

Определение органических веществ в подземных водах

Редактор И. Ю. Соколов

Редактор издательства А. М. Антокольская

Переплет художника Е. Н. Волкова

Художественный редактор В. В. Шутько

Технический редактор О. Н. Ласточкина

Корректор К. С. Торопцева

Сдано в набор 4/XI 1975 г. Подписано в печать 4/III 1976 г.
Т-06407. Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага № 2. Печ. л. 12. Уч.-изд.
л. 12,56. Тираж 46 000 экз. Заказ № 5-2543/5142-14.
Цена 77 коп.

Издательство «Недра», 103633, Москва К-12,

Третьяковский проезд, 1/19.

Харьковская книжная фабрика «Коммунист»
республиканского производственного объединения
«Полиграфкнига» Госкомиздата УССР,
Харьков, ул. Энгельса, 11.

Уважаемый товарищ!

В издательстве «Недра»
готовятся к печати новые книги

ПЕРЧУК П. Л., РЯБЧИКОВ И. Д. Фазовое соответствие в минеральных системах. Учебное пособие. 27 л. с ил., 5000 экз., 1 р. 13 коп., в пер.

В книге даны основные сведения по термодинамике минералов переменного состава и их равновесий в горных породах. Описаны методы расчета термодинамических функций смешанных фаз и диаграмм фазового соответствия. Сформулированы главнейшие законы фазового соответствия и показано создание на их основе минералогических термометров и барометров. Показано значение диаграмм фазового соответствия для изучения температур и давления в земной коре и в верхней мантии, для оценок парциальных давлений летучих компонентов на разных глубинах и т. п. Особое внимание уделено исследованию моновариантных равновесий методами термобарометрии непосредственно по данным химических анализов сосуществующих минералов.

Учебное пособие предназначено для студентов и аспирантов геологических факультетов университетов и вузов, специализирующихся по петрографии, петрологии, минералогии и геохимии кристаллических горных пород.

СОЧНЕВА Э. Г., ПРОКОПЧУК Б. И. Минералогический анализ тяжелой фракции терригенных отложений. 10 л. с ил., 7000 экз., 53 к.

В книге дана усовершенствованная авторами методика обработки данных минералогического анализа шлихов, включающая обработку результатов анализа с помощью ручных и машинных перфокарт и составление карты распространения минеральных ассоциаций тяжелой фракции шлихов. Эта методика позволяет решать ряд геологических задач — выявление разновозрастных пород и их роли в формировании терригенных толщ, в том числе россыпей, установление плана древней речной сети, зон дизъюнктивных нарушений, определение дальности переноса минералов на основании их гранулометрического анализа, выявление локально развитых пород (карбонатитов, сениитов и др.) по специфическим минеральным ассоциациям в аллювии рек. Методика разработана на материале северо-востока Сибирской платформы.

Книга рассчитана на специалистов-геологов, ведущих поисковые и геологосъемочные работы.

Интересующие Вас книги Вы можете приобрести в местных книжных магазинах, распространяющих научно-техническую литературу или заказать через отдел «книга-почтой» магазинов:

№ 17-199178. Ленинград, В. О. Средний проспект, 61
№ 59-127412. Москва, И-412, Коровинское шоссе. 20

Издательство «Недра»

77 коп.

1785

НЕДРА