

УДК 543.33+543.38

ВЫДЕЛЕНИЕ ГУМУСОВЫХ КИСЛОТ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД И ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

Н. К. СЕМЕНОВА
(Кафедра органической химии)

Желтая и бурая окраски воды рек, озер, водохранилищ и болот в основном определяются наличием гумусовых кислот и в меньшей степени — соединений железа. Эти кислоты находятся в воде в свободном виде и в форме простых и комплексных солей железа, алюминия, кальция, меди, кобальта, никеля, олова и ряда других металлов. Они играют большую роль в жизни гидробионтов, трансформации органических веществ, круговороте элементов, в процессах, связанных с устойчивостью фазовых равновесий. Поэтому их изучают почвоведы [1, 2, 7, 8] и геохимики [4], гидрологи и другие специалисты [9—11] с целью выяснения влияния гумусовых кислот на развитие населяющих водоемы организмов, миграцию элементов земной коры, на почву, железные и железобетонные конструкции, а также с целью разработки наиболее экономичных и эффективных способов очистки от них воды, предназначенной для бытовых и промышленных целей [5, 6].

Для успешного выяснения перечисленных вопросов необходимы точный метод количественного определения гумусовых кислот (свободных и связанных с металлами) и доступный эффективный способ выделения их из больших объемов воды, позволяющий получать чистые препараты названных кислот в достаточных для изучения количествах.

О содержаниях гумусовых кислот в воде обычно судят по косвенным показателям: а) цветности, определяемой колориметрическим методом; б) окисляемости перманганатом, реже бихроматом калия; в) потере от прокаливания сухого остатка выпаренной воды; по содержанию общего углерода и др. [7, 9, 12, 19]. Результаты, получаемые этими методами, весьма приблизительны.

Интенсивность окраски зависит не только от концентрации гумусовых кислот, но и от их химической природы, молекулярной массы и рН. Окисляемость, содержание углерода и сухого остатка определяются не только гумусовыми кислотами, но и суммой всех органических веществ, содержащихся в воде.

Когда хотят получить более реальное представление о содержании гумусовых кислот в воде и выделить их в количествах, достаточных для изучения элементного состава, прибегают в случае высокоцветных вод к концентрированию больших объемов их вымораживанием [11, 18] или выпариванием [8], а в случае слабоокрашенных — к экстракции и извлечению кислот адсорбентами — активированным углем, оксидами металлов [19], ионообменными смолами [5].

Первые из указанных методов трудоемки и могут быть использованы для концентрирования кислот лишь из небольших объемов воды.

Кроме того, с их помощью выделяют смеси всех имеющихся в воде веществ, а так как количество минеральных соединений в ней обычно во много раз превышает содержание гумусовых кислот, то последние по мере уменьшения объема воды взаимодействуют с минеральной частью, образуя нерастворимые трудногидролизующиеся органо-минеральные комплексы [8].

Указанные выше адсорбенты не обеспечивают полного извлечения и полной десорбции гумусовых кислот. Кроме того, процесс фильтрации воды через адсорбенты протекает очень медленно, а сорбция гумусовых кислот на угле вообще осуществляется только при низких значениях рН — 2—3, редко встречающихся в природных водах (кроме болотных).

Применяемые в последние годы для очистки воды от гумусовых веществ ионообменные смолы сорбируют лишь высокомолекулярные кислоты, часть которых связывается ими необратимо.

В природных водах наряду с гумусовыми кислотами всегда присутствует железо в форме ионов, растворимых комплексов с гумусовыми кислотами и во взвешенном состоянии в виде оксидов, гидроксидов и гидроксокомплексов. Железо как биогенный элемент обязательно определяют при анализе воды чаще всего фотометрическими методами, основанными на цветных реакциях. Поэтому при количественном определении железа прибегают к предварительному разрушению гумусовых кислот и их комплексов с железом нагреванием с окислителями [20]. В связи с этим весьма желательно иметь такой метод, который позволил бы одновременно определять и гумусовые кислоты, и железо. Такой метод тем более необходим, что количество гумусовых веществ является одним из показателей качества питьевой и технической воды и систематически определяется в течение года в связи с их сезонными изменениями [6].

Вода большинства водоемов, используемая для бытовых, промышленных и научных целей, содержит небольшие количества гумусовых кислот (0,01—5 мг/л, цветность 10—80°), поэтому для их выделения и концентрирования могут быть перспективными только адсорбционные методы.

В результате специально проведенных исследований нами был подобран весьма подходящий для этой цели адсорбент — диэтиламиноэтилцеллюлоза (ДЭАЭЦ). В отличие от ранее применявшихся адсорбентов она обладает хорошей фильтрующей способностью, высокой сорбционной емкостью по отношению к гумусовым кислотам, быстро поглощает их из природных вод с различным значением рН и легко десорбирует связанные кислоты в мягких условиях. Она не окрашена, поэтому при ее использовании можно визуально наблюдать динамику сорбции и десорбции окрашенных веществ.

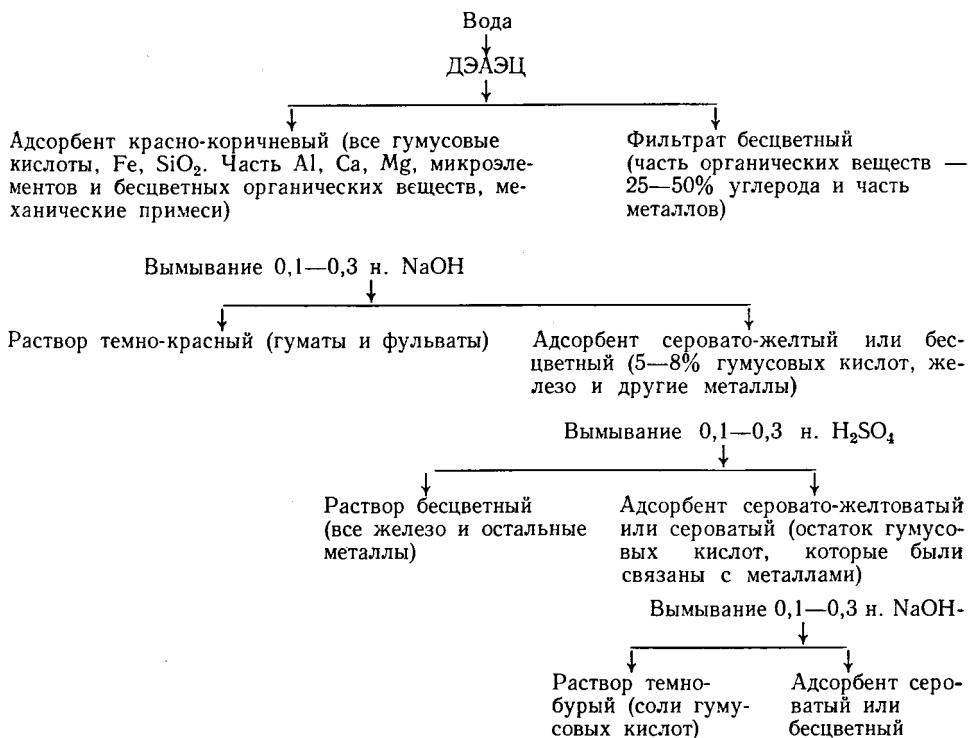
Разработанный нами препаративный способ выделения и количественного определения гумусовых кислот и железа в природных водах основан на сорбции их ДЭАЭЦ при пропускании воды через слой адсорбента [13, 15].

Метод позволяет легко и быстро извлекать из воды все формы гумусовых кислот, железа и, кроме того, ту часть Са, Al и микроэлементов, которая прочно связана с ними.

В процессе десорбции щелочью гумусовые кислоты, не связанные с металлами и связанные с ними легко гидролизующимися в щелочной среде связями, количественно переходят в элюат. Оставшиеся на адсорбенте не гидролизовавшиеся щелочью комплексные соли гумусовых кислот с железом и другими металлами разрушают последующей обработкой адсорбента раствором кислоты. Последняя количественно вы-

мывает железо и остальные металлы, после чего освободившиеся гумусовые кислоты вымывают щелочью (см. схему).

Схема выделения гумусовых кислот и железа из природной воды



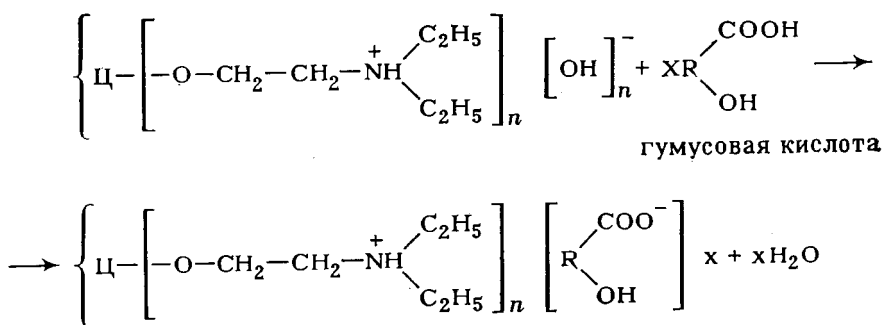
В кислом элюате могут быть определены общее содержание железа и та часть других металлов, которая была связана с гумусовыми кислотами прочными связями, а в щелочных — общее количество гумусовых кислот и та часть их, которая была связана с железом и другими металлами прочными связями. Из остальной части щелочного раствора после очистки от электролитов получают чистые препараты гумусовых кислот.

Если десорбцию проводить растворами щелочей различной концентрации, можно осуществить фракционирование сконцентрированных гумусовых кислот [14].

Кроме ДЭАЭЦ, в качестве адсорбентов нами были испытаны другие целлюлозоиониты, в частности, триэтиламиноэтилцеллюлоза, эктеолцеллюлоза и т. п. Они также хорошо сорбируют гумусовые кислоты и железо, но десорбция их осуществляется трудней. К тому же эти целлюлозоиониты менее доступны. Поэтому для препаративных целей лучше применять ДЭАЭЦ.

В наших экспериментах использовалась ДЭАЭЦ производства фирмы «Серва» ФРГ. Ионнообменная емкость ее, определенная методом потенциометрического титрования, оказалась равной 0,65 мг-экв/г. Она успешно применена нами для концентрирования и фракционирования гумусовых кислот и железа из воды рр. Невы, Волги, Черной речки (Зеленогорский район Ленинградской области) и других водоемов. Аналогичные результаты давала ДЭАЭЦ английской фирмы Whatman DE-32 и DE-23 и некоторых других фирм, предназначенная для колоночной хроматографии.

Основная роль в сорбции гумусовых кислот принадлежит ионному обмену:



поскольку они при величине рН 4—9, характерной для природных вод, не сорбируются обычной целлюлозой. Количество сорбированных гумусовых кислот и прочность связи их с данным адсорбентом, как с одним из полиэлектролитов, пропорциональны их молекулярным массам и выше для более высокомолекулярных групп кислот: гуминовых, ульминовых и лигнофульвоновых. Полная обменная емкость (ПОЕ) ДЭАЭЦ по отношению к водным растворам чистых препаратов этих кислот, выделенных из воды Черной речки, оказалась выше (300—600 мг/г), чем можно было бы ожидать (90—280 мг/г) исходя из количества COOH групп. Несмотря на большее количество COOH групп у ульминовых кислот (4,2 мг·экв/г), чем у гуминовых (3,3 мг·экв/г), емкость сорбента в отношении последних оказалась выше (500—600 мг/г), а связь прочнее (элюируются только 0,2—0,5 н. NaOH), чем у ульминовых (0,1—0,2 н. NaOH). Это позволяет допустить участие в ионном обмене, кроме COOH, фенольных OH (рН адсорбента 8—8,5), и наличие одновременно с ионообменным молекулярного механизма сорбции за счет полярных взаимодействий не вступивших в обменную реакцию функциональных групп (—OH, >C=O, >NH и др.) адсорбата и адсорбента и образования водородных связей.

Полная обменная емкость ДЭАЭЦ по отношению к фульвановой, фульвеновой и фульвиновой кислотам выражается меньшими значениями (10—400 мг/г), что, очевидно, связано с меньшими их молекулярными массами.

Динамическая обменная емкость ДЭАЭЦ, т. е. «емкость до проскока», оказывается в отношении этих же растворов кислот в 1,5—2,5 раза ниже ПОЕ.

При сорбции гумусовых кислот из природных вод обменная емкость ДЭАЭЦ бывает несколько ниже найденной для чистых препаратов, что, видимо, можно объяснить наличием в водах анионов минеральных кислот, аминокислот, белков, углеводов и других органических соединений, частично сорбирующихся ДЭАЭЦ, а также блокированием части ионообменных групп ее механическими примесями (мутность — 4,6 мг SiO₂ на 1 л).

Вода после прохождения через адсорбент становится бесцветной, но окисляемость ее сохраняет 20—25% своей первоначальной величины (табл. 1). Следовательно, в воде остались бесцветные органические вещества, легко окисляющиеся перманганатом калия. Об этом же говорит побурение такой воды при выпаривании, обугливание сухого остатка, потери от прокаливании и наличие органического углерода.

Поглощение света водами, прошедшими через адсорбент, сохраняется в весьма небольшой степени лишь в ультрафиолетовой области (рис. 1).

Состав и свойства воды Черной речки (25 июля 1971 г. и 27 июля 1972 г.)

Показатели	До пропускания через ДЭАЭЦ		После пропускания через ДЭАЭЦ	
	1971	1972	1971	1972
Цветность, градусы платиново-кобальтовой шкалы	63	65	3	4
Окисляемость перманганатная, мг О/л	12,1	12,4	4,3	4,5
Органический углерод по Тюрину, мг/л	10,0	10,1	5,1	5,15
pH	7,10	7,12	7,15	7,20
Мутность нефелометрическая, мг SiO ₂ на 1 л	4,6	4,8	0,2	0,16
Железо, мг/л	0,90	0,95	0,005	0,005
Алюминий, мг/л	1,16	1,88	0,64	0,68
Кальций, мг/л	10,5	10,9	9,1	9,2
Магний, мг/л	2,8	2,84	2,5	2,5
Стронций, мг/л	0,9	0,93	0,5	0,5
Кремний, мг/л	1,68	1,65	0,00	0,00
Медь, мг/л	0,98	0,87	0,07	0,05
Кобальт, мкг/л	25	29	2	2,2
Никель, мкг/л	62	68	30	32
Свинец, мкг/л	290	310	32	37
Сухой остаток, мг/л	58	59	51	51
Потеря от прокаливания, %	25	28	13	15

П р и м е ч а н и е. Железо, алюминий, кальций, стронций, магний и кремний определены в лаборатории почвенных исследований ТСХА методами, применяемыми при исследовании почв; медь, кобальт, никель и свинец — спектрографически. Другие металлы не определяли.

Из табл. I следует, что железо, медь, кобальт практически полностью сорбируются ДЭАЭЦ. Это может быть связано с участием их в образовании комплексных солей с гумусовыми кислотами, а также с образованием этими элементами при попадании на адсорбент, pH которого выше 7, нерастворимых гидроксидов и гидроксокомплексов, легко сорбирующихся ДЭАЭЦ и десорбируемых преимущественно кислотой.

Что касается алюминия, то адсорбент задерживает по-видимому, только такое его количество, которое связано с гумусовыми кислотами. Большая часть солей гумусовых кислот с алюминием легко разлагается

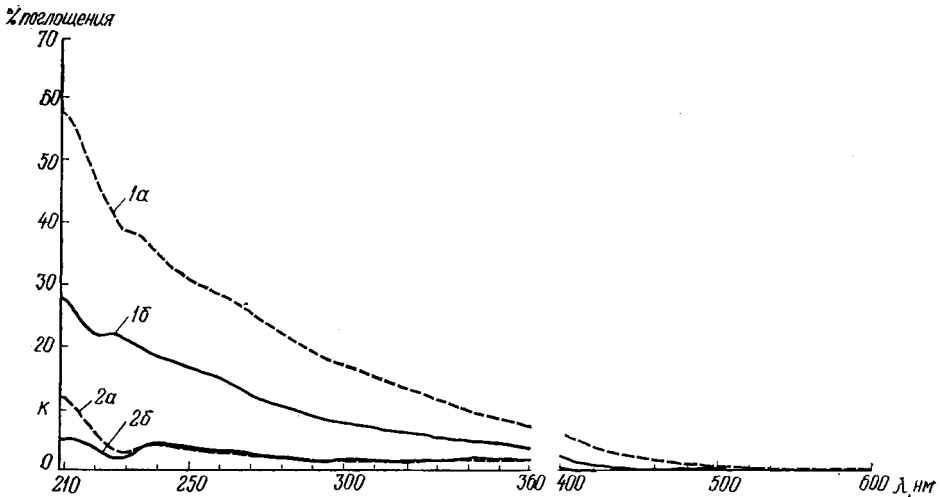


Рис. 1. Поглощение света водой Черной речки (а) и Невы (б) до (1) и после (2) пропускания через ДЭАЭЦ.

щелочью, поэтому входивший в их состав алюминий попадает в щелочной элюат.

Так как качественный состав гумусовых кислот в реках различен, они с неодинаковой прочностью сорбируются ДЭАЭЦ и поэтому снимаются с нее с различной легкостью.

При содержании в воде малого количества гуминовых и ульминовых кислот (например, после очистки ее на водопроводной станции или при отсутствии болотного гумуса), когда гумус бывает представлен в основном фульвокислотами, слабее связываемыми с сорбентом, они могут быть вымыты 0,01—0,1 н. NaOH. Если же в воде содержатся значительные количества гуминовых и ульминовых кислот (при высокой цветности), десорбцию их проводят 0,1—0,3 н. NaOH.

Щелочные растворы, содержащие гумусовые кислоты, освобождают от минеральных примесей пропусканием через колонки с ионообменными смолами. Очищенные растворы концентрируют вымораживанием, остаток воды удаляют в сушильном шкафу при 50—55° и получают практически беззольные препараты суммы гумусовых кислот, не связанных и связанных с металлами. По суммарной массе, отнесенной к литру пропущенной через адсорбент воды, судят о количественном содержании гумусовых кислот в воде изучаемого водоема. Однако для точного количественного определения таких кислот по полученному препарату строят калибровочный график в координатах оптическая плотность — содержание гумусовых кислот.

В препарате могут быть определены элементный состав, функциональные группы, сняты оптические и другие характеристики, относящиеся к сумме различных групп гумусовых кислот.

В дальнейшем проводится фракционирование гумусовых кислот, которое может быть осуществлено в процессе вымывания щелочью их с ДЭАЭЦ [14] или после него.

В простейшем случае гумусовые кислоты воды, как и почвы, делят на две фракции: осаждаемые при pH 1—2 гуминовые кислоты и остающиеся при этом в растворе фульвокислоты. Более дробное разделение можно получить, используя схему В. В. Вильямса в нашей модификации [14, 16].

По В. В. Вильямсу [3], осаждаемая фракция почвенных гумусовых кислот разделяется на собственно гуминовые (черные) и ульминовые (бурые) кислоты, а фракция фульвокислот — на фульвановые, фульветовые, фульвиновые и лигнофульвановые. Рекомендованная им для количественного определения этих кислот методика очень сложная для препаративных целей. В связи с этим нами внесены изменения, позволившие упростить ее [16].

При помощи модифицированной методики разделения гумусовых кислот в водах ряда водоемов выявлены все шесть перечисленных групп гумусовых кислот, но в различных соотношениях (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Содержание гумусовых кислот в водах рр. Невы и Черной в июле 1972 г.

Кислоты	Р. Невы			Черная речка		
	мг/л	%	связано с железом, %	мг/л	%	связано с железом, %
Гуминовая	0,30	12,5	1,0	0,4	7,5	1,2
Ульминовая	0,60	25,0	1,2	1,9	36,0	3,0
Лигнофульвоновая	0,40	16,7	0,4	0,6	11,3	1,5
Фульвиновая	0,20	8,3	0,4	0,5	9,4	1,7
Фульветовая	0,50	20,8	0,3	1,3	24,5	0,2
Фульвановая	0,40	16,7	0,0	0,6	11,3	—
Итого кислот	2,4	100	3,3	5,3	100	7,6
Железо	0,18	—	—	0,98	—	—

Близкие к указанным в табл. 2 величины при определении состава гумуса и железа в водах этих рек были найдены в последующие 2 года в этот же месяц.

При фракционировании гумусовых кислот, выделенных из больших объемов воды, получают чистые препараты, которые используют для построения калибровочных графиков и количественного определения отдельных групп гумусовых кислот и изучения их состава и физико-химических свойств.

При определении сезонных изменений гумусовых кислот в водоемах следует для каждого времени года строить свои калибровочные графики, потому что качественный состав гумуса в разные периоды года неодинаков.

Проведенное нами изучение состава и физико-химических свойств отдельных групп кислот показало, что одноименные группы в различных водоемах весьма сходны (рис. 2) [17], что указывает на их генетическую близость.

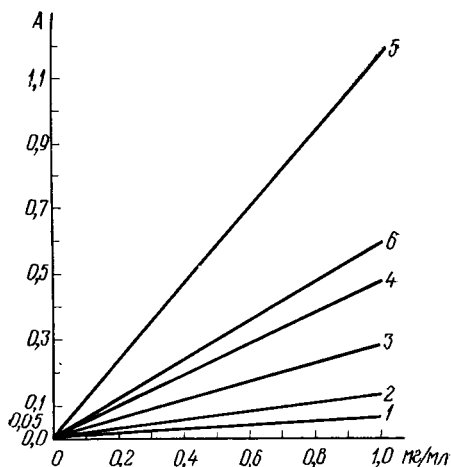


Рис. 2. Оптическая плотность гумусовых кислот, выделенных из воды Черной реки:

1 — фульвановой; 2 — фульвеновой; 3 — фульвиновой; 4 — лигнофульвеновой; 5 — ульминовой; 6 — гуминовой. λ 490 нм.

Экспериментальная часть

Подготовка адсорбента. Исходная диэтиламиноэтилцеллюлоза бывает загрязнена небольшим количеством побочных продуктов и находится в форме хлористоводородной соли. Для очистки от примесей и перевода в ОН-форму ее размешивают с 10-кратным объемом 0,5 н. NaOH и по истечении часа переносят на вставленный в бунзеновскую колбу стеклянный фильтр, дно которого покрыто фильтровальной бумагой. Желтый раствор отсасывают, адсорбент промывают щелочью (пока она не перестает окрашиваться), которую затем отмывают водой, после этого ДЭАЭЦ может быть использована для сорбции гумусовых кислот.

Сорбция гумусовых кислот ДЭАЭЦ из слабоминерализованных природных вод, рН которых лежит в пределах 4—9, происходит фактически мгновенно вследствие ее экстрамицеллярного характера (пленочная кинетика). Поэтому они концентрируются вначале в верхнем слое адсорбента. По мере насыщения последнего кислоты начинают сорбироваться нижним его слоем до полной емкости. Поэтому при необходимости концентрирования гумусовых кислот из больших объемов (сотен и тысяч литров) воды с целью ускорения фильтрации целесообразно применять фильтры большого (20—25 см) диаметра и невысокие (3—4 см) слои адсорбента. При таких условиях можно пропустить через фильтр более 80 л воды в час.

Концентрирование гумусовых кислот и железа. Удобным для концентрирования гумусовых кислот из больших объемов воды в природных условиях является прибор (рис. 3), состоящий из двух двадцатилитровых бутылей с тубусом внизу, которые выполняют роль бунзеновских колб. В горло бутылей или литровых бунзеновских колб вставляют воронки диаметром 20—25 см. Наличие тубуса позволяет выливать профильтрованную воду, не вынимая воронки. Откачку воздуха производят портативным ручным вакуумным насосом. К одно-

му насосу можно присоединить два прибора (4 воронки). Прибор устанавливают на берегу реки в удобном для отбора и слива воды месте.

В каждую воронку помещают слой ДЭАЭЦ высотой 3—4 см и пропускают через них воду, откачивая из бутылей воздух. Для ускорения фильтрации адсорбент можно осторожно перемешивать. После того как

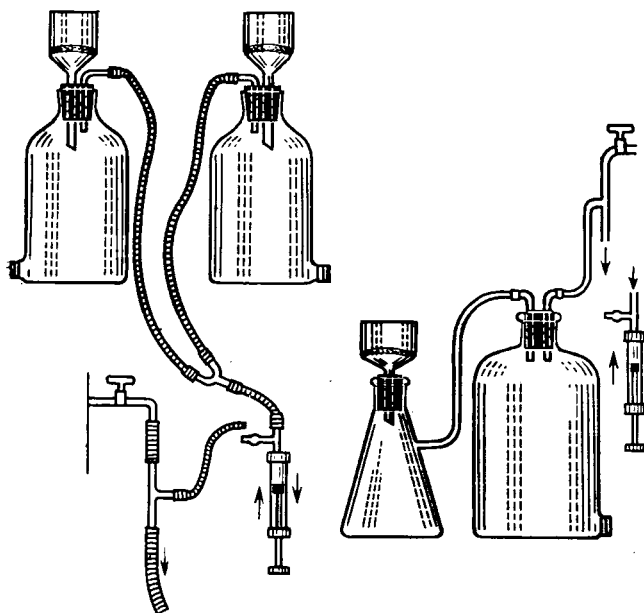


Рис. 3. Прибор для выделения гумусовых кислот и железа из воды сорбцией на ДЭАЭЦ.

адсорбент полностью насыщается гумусовыми кислотами, его заменяют новой порцией, продолжая пропускание воды до заданного объема.

В лаборатории насыщенный кислотами адсорбент промывают 5-кратным объемом дистиллированной воды и проводят вымывание сконцентрированных гумусовых кислот и железа.

На водопроводной станции для откачки воздуха можно использовать водоструйный насос, а воду в воронку подавать шлангом из крана со скоростью, соответствующей скорости выхода ее из воронки.

Вымывание гумусовых кислот, не связанных с металлами и связанных с ними легкогидролизуемыми щелочью связями. Вначале определяют рабочие концентрации щелочи и кислоты. Концентрация щелочи (0,1—0,5 н.), необходимая для десорбции гумусовых кислот, подбирается экспериментально. Для этого 4 навески (по 1—2 г) адсорбента с сорбированными на нем гумусовыми кислотами размешивают с небольшими (5—10 мл) объемами воды и переносят в колонки или стеклянные трубки (0,8×5 см) с расширенным верхним и суженным нижним концами. Последний закрывают ватой и кружком фильтровальной бумаги. Когда вода стечет, поверхность ДЭАЭЦ выравнивают, покрывают фильтром и осторожно по палочке, опущенной почти до слоя сорбента (чтобы не взмутить его), вносят по несколько миллилитров: в первую — 0,1 н., во вторую — 0,2 н., в третью — 0,3 н., в четвертую — 0,4 н. NaOH и оставляют колонки в спокойном состоянии.

В той колонке, где концентрация щелочи достаточна, через 10—15 мин начинается десорбция кислот, образующих красное узкое кольцо, ДЭАЭЦ при этом обесцвечивается.

Гумусовые кислоты выходят в виде весьма концентрированного раствора в небольшом объеме элюата вслед за выходом содержащей-

ся в сорбенте воды, и только небольшая часть их образует «хвост» в виде слабо окрашенного желтого раствора. Щелочь пропускают во все колонки, пока она не перестанет окрашиваться. В колонке, где должно обесцвечивания адсорбента не происходит, окраска выходящего раствора невелика и десорбция идет медленно, т. е. концентрация щелочи недостаточна. Однако нужно учитывать, что абсолютного обесцвечивания адсорбента и при достаточной для десорбции концентрации щелочи может не произойти, потому что ДЭАЭЦ сорбирует не только гумусовые кислоты, но и взвеси других веществ, находящихся в воде. Кроме того, на ней остаются еще гумусовые кислоты, связанные с металлами, гидроксокомплексы и гидроксиды последних, что придает адсорбенту желтовато-сероватый оттенок.

Для проверки правильности выбора концентрации щелочи измеряют оптическую плотность элюатов каждой колонки. При этом объемы их выравнивают и, если необходимо, разбавляют. Максимальная оптическая плотность будет соответствовать необходимой концентрации щелочи. Колонку, которая отмывалась ею, еще раз промывают щелочью большей концентрации (на 0,1 н.). Если она не вымывает дополнительного количества гумусовых кислот, можно считать, что предшествующая ей концентрация и является искомой.

Оставшиеся гумусовые кислоты в других колонках вымывают щелочью подобранной концентрации. После этого адсорбент во всех колонках отмывают от щелочи и используют его для определения концентрации кислоты (лучше серной), необходимой для вымывания железа. Для этого каждую колонку промывают кислотой одной из следующих концентраций — 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4 н. Собирают элюат порциями по 1 мл и проводят капельную пробу на железо с 20% роданидом. Кислоту пропускают до отрицательной реакции на железо. Все порции элюата каждой колонки объединяют, измеряют объем, берут часть его, добавляют роданид и измеряют оптическую плотность. Рассчитывают, из какой колонки вымыто больше железа. Ее промывают затем кислотой, концентрацию которой повышают на 0,1 н. Если железо уже не выходит, то предшествующую концентрацию принимают за рабочую. Этой кислотой вымывают остатки железа из других колонок. Последние отмывают от кислоты и вымывают гумусовые кислоты, которые были связаны с металлами, щелочью разной концентрации (0,1—0,4 н.).

После определения необходимых концентраций щелочи и кислоты проводят вымывание гумусовых кислот из основной массы ДЭАЭЦ, которую размешивают с двумя-тремя объемами воды и переносят в соответствующих размеров воронку с пористым дном (фильтр № 1—2), предварительно покрытым фильтром.

Когда вода стечет, верхний слой выравнивают, покрывают фильтром и на его поверхность наливают щелочь подобранной концентрации.

Вымывание можно проводить без вакуума, поддерживая постоянный (5—10 см) уровень щелочи, подавая ее из склянки Мариотта.

Гумусовые кислоты движутся узким темно-красным кольцом, интенсивность которого по мере продвижения вниз увеличивается. Основная их масса (90—95%) выходит в виде весьма концентрированного раствора в небольшом объеме (в сотни и тысячи раз меньшем, чем объем пропущенной через адсорбент воды). После этого окраска элюата быстро уменьшается. Пропускание щелочи продолжают, пока она не перестанет окрашиваться.

Объем элюата измеряют, 5—10 мл его предварительно разбавляют и определяют оптическую плотность в 1 см кювете с 5 светофильтром. Разбавление производят с таким расчетом, чтобы оптическая плотность разбавленного раствора была в пределах 0,5—1,5. Полученное значение ее используют затем (после построения калибровочного графика) для количественного определения общего содержания гумусовых кислот в

исследуемой воде. Если планом работы не предусмотрено фракционирование содержащихся в щелочном элюате кислот, их очищают и доводят до сухого состояния.

В том случае, когда хотят провести разделение кислот, очищают лишь небольшую аликвотную часть элюата, необходимую для получения сухого препарата, предназначенного для построения калибровочного графика, позволяющего определять сумму гумусовых кислот в воде данного водоема. Остальную же часть его подкисляют и проводят разделение по заранее выбранному методу.

Вымывание и количественное определение железа. Адсорбент после десорбции 1-й фракции гумусовых кислот отмыывают от щелочи (можно использовать небольшое разряжение) и промывают кислотой подобранной концентрации. С конца воронки периодически берут капельную пробу на железо. После получения отрицательной реакции пропускают еще 1—1,5 объема (по сравнению с объемом ДЭАЭ целлюлозы) кислоты для вымывания возможных следовых количеств железа.

Общий объем кислого элюата измеряют и определяют оптическую плотность его роданидного комплекса при 490—500 нм в 1 см кювете [20].

По заранее построенному калибровочному графику находят концентрацию железа в элюате (мг/мл). Общее содержание его в воде рассчитывают по формуле:

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

где X — содержание железа, мг/л; C — концентрация железа, найденная по калибровочному графику, мг/мл; V — общий объем кислого элюата, мл; Y — количество литров воды, пропущенное через адсорбент.

Вымывание и количественное определение гумусовых кислот, связанных с металлами (2-я фракция). После вымывания железа адсорбент отмывают от серной кислоты и десорбируют входившие в состав комплексов гумусовые кислоты раствором щелочи, концентрация которого заранее подобрана на маленьких колонках после вымывания из них железа.

Промывание продолжают до тех пор, пока вытекающая щелочь будет бесцветной.

Объем полученного элюата измеряют и определяют его оптическую плотность, используя калибровочный график, построенный по чистому препарату, полученному из этого же элюата; рассчитывают количество гумусовых кислот, которое было связано (или соосаждено) с железом и другими металлами, а также процент их содержания от суммы всех выделенных кислот.

Очистка щелочных растворов гумусовых кислот и получение чистых препаратов. Щелочные элюаты содержат, кроме катионов, анионы минеральных кислот, которые удаляют, пропуская раствор через 6 последовательно соединенных друг с другом колонок, заполненных попеременно катионитом и анионитом (рис. 4).

В первую колонку на половину ее объема вносят карбоксильный катионит КБ-4П-2 или КБ-4-10П, имеющие высокую (9—10 мг·экв/г) обменную емкость. Они быстро поглощают катионы щелочи, снижая рН до 6—7 в отсутствие минеральной кислоты и до 3—4 в ее присутствии.

Вторую колонку заполняют анионитом АН-22. Он поглощает анионы серной и других минеральных кислот. Поэтому после выхода из колонки рН раствора повышается.

Третью колонку заполняют сильным катионом (КУ-2 или КУ-23). Обменная емкость его (3—3,5 мг·экв/г) значительно ниже, чем КБ-4П-2, но так как основная масса катионов уже удалена, эта емкость оказывается достаточной для связывания катионов солей. Освобождающиеся анионы кислоты снижают рН входящего раствора и поглощаются в четвертой колонке анионитом. После прохождения через четвертую колонку рН раствора повышается и очистка в основном заканчивается. Пятая и шестая колонки контрольные. В них задерживаются остаточные количества катионов и анионов.

Колонки заполняют чистыми смолами: катионитами в Н-форме и анионитами в ОН-форме. Размер колонок и количество смол рассчитывают, исходя из объема элюата и содержания в нем примесей. Во избежание проскока лучше брать 15—20-кратный избыток смол.

Смолы после перенесения в колонки промывают бидистиллятом: катиониты до отрицательной реакции на метилоранж, а аниониты — до отрицательной реакции на фенолфталеин.

Колонки закрывают пробками со вставленными или впаянными небольшими загнутыми под прямым углом трубочками и соединяют узкими каучуковыми хорошо промытыми и пропаренными трубками. Можно использовать прозрачные поливинилхлоридные и полиэтиленовые трубки соответствующего диаметра. На каждой трубке помещают зажим. Во время работы они открыты.

Раствор подается в первую колонку из делительной воронки.

Если она не имеет шлифа с отверстием и стеклянной пробки с желобком, ее закрывают каучуковой пробкой со вставленной небольшой хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью. Скорость подачи раствора регулируют зажимом на выходе из последней, т. е. шестой, колонки. Поскольку ионный обмен протекает быстро, скорость на выходе целесообразно устанавливать такую, чтобы только можно было подсчитывать капли.

Вначале из смолы вытесняется основная масса воды. Затем начинают выходить гумусовые кислоты. Концентрация их постепенно повышается и выравнивается с содержанием их во входящем в колонку растворе. Однако окраска и оптическая плотность выходящего раствора слабее, чем входящего, ввиду понижения рН его после очистки. После выравнивания концентраций на выходе и входе всей системы (или если количество раствора невелико, то постепенно в отдельных колонках) измеряют рН раствора, прошедшего через каждую колонку.

Для этого закрывают зажим на выходе из 6-й колонки, открывают пробку 2-й колонки и через имеющуюся в ней трубочку в небольшой

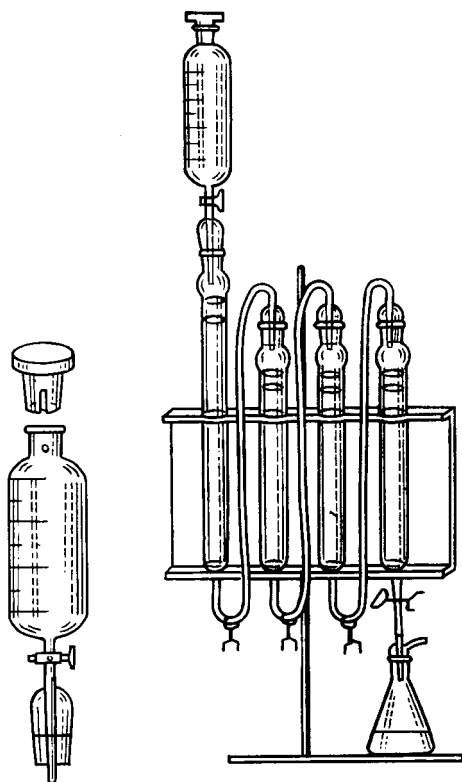


Рис. 4. Колонки для очистки растворов гумусовых кислот ионообменными смолами.

стаканчик или чашечку отбирают 2—3 мл раствора. Колонку закрывают и таким же образом берут пробы из 3-й и последующих колонок, включая последнюю. После измерения рН отобранные растворы переносят в делительную воронку, открывают регулирующий зажим и продолжают очистку.

В конце очистки еще раз проверяют рН выходящего раствора. Если величина рН отличается от полученной при первом определении, ее измеряют в растворах после выхода из каждой колонки и заменяют смолу при отработке (это случается, когда смола взята в недостаточном количестве).

Вслед за выходом всего раствора из воронки в нее заливают воду, которая вытесняет все гумусовые кислоты. Этот раствор можно собирать и концентрировать отдельно во избежание разбавления основной его порции.

Получение чистых препаратов. При очистке на ионообменных смолах происходит разбавление раствора находящейся в них водой. Для ее удаления очищенный раствор переливают в фарфоровую чашку, последнюю ставят в углубление пластмассовой подставки и помещают в холодильник при температуре от -2 до -5° .

Через несколько часов слой бесцветного льда снимают, раствор переносят в чашку Петри и ставят в сушильный шкаф с температурой $50-55^{\circ}$. После испарения воды получают препарат в виде светло- или темно-коричневого аморфного порошка (или чешуи), содержащий еще 2—10% воды. Последнюю удаляют, помещая препарат в эксикатор над ангидроном, или сушат в «пистолете» над фосфорным ангидридом.

В высушенном до постоянной массы препарате определяют зольность. Отнеся массу его к количеству литров воды, пропущенной через адсорбент, получают примерное содержание гумусовых кислот в исследуемой воде.

Одновременно строят калибровочный график. Для этого точную навеску в расчете на беззольное вещество растворяют в щелочи той концентрации, которой проводилось вымывание гумусовых кислот с адсорбента. Оптическая плотность приготовленных растворов при определении в 1 см кювете — 0,05—1,0, для 5 см кюветы — 0,01—0,02. В последнем случае можно определять концентрацию гумусовых кислот в воде без предварительного концентрирования, выравняв ее рН со стандартным раствором.

Выводы

1. Разработан простой эффективный способ выделения и концентрирования гумусовых кислот и железа из больших объемов природных вод и почвенных растворов сорбцией их на диэтиламиноцеллюлозе.

2. Проведены выделение и определение общего количества и отдельных групп гумусовых кислот и железа в воде рр. Невы и Волги и Черной реки.

3. Установлено наличие в составе гумусовых кислот этих вод тех же групп, которые встречаются в почвах. Однако кислоты, выделенные из воды, не идентичны почвенным.

4. Большая часть органического углерода в воде приходится на долю бесцветных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова Л. Н., Дорфман Э. М., Юрлова О. В. Органические производные гумусовых веществ в почве. Зап. Ленинград. с.-х. ин-та, 1970, т. 142, с. 157. — 2. Вильямс В. Р. Почвоведение. Изд. 6. М., Госизд. с.-х. лит., 1949. — 3. Вильямс

В. В. Разделение и количественное определение перегнойных кислот почвы. «Изв. ТСХА», 1965, вып. 2, с. 126—141. — 4. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М. — Л., Изд-во АН СССР, 1957. — 5. Грановская Т. А. Сорбция гуми-

новых и фульвокислот из природных вод макропористыми ионитами. Автореф. канд. дис. Воронеж, 1969. — 6. Кожин В. Ф. Очистка питьевой и технической воды. Изд. 3-е. М., Стройиздат, 1971. — 7. Пономарева В. В. Теория подзолообразовательного процесса. М. — Л., «Наука», 1964. — 8. Пономарева В. В., Эттингер А. И. К характеристике органических веществ, растворенных в невольской воде. «Журн. приклад. хим.», 1954, т. 27, № 7, с. 774—785. — 9. Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Тр. Гос. океан. ин-та, 1950, вып. 17 (29). — 10. Скопинцев Б. А. Некоторые аспекты современного изучения органического вещества природных вод. В сб.: Гидрохим. материалы, 1971, т. 56, с. 74—83. — 11. Сиrotкина И. С. Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод. Автореф. канд. дис. М., 1974. — 12. Семенов А. Д. Методы исследования органического вещества природных вод. В сб.: Гидрохим. материалы, 1967, т. XI, с. 173—188. — 13. Семенова Н. К. Способ выделения перегнойных кислот из исследуемых объектов. Авторское свид-во СССР, № 338848, 1971. Бюл. изобрет., 1972, № 16. — 14. Семенова Н. К. Способ разделения перегнойных кислот в исследуемых объектах. Авторское свид-

во СССР, № 338849, 1971. Бюл. изобрет., 1972, № 16. — 15. Семенова Н. К. Способ количественного определения общего содержания железа в природных водах. Авторск. свид-во СССР, № 390444, 1971. Бюл. изобрет., 1973, № 30. — 16. Семенова Н. К. Препаративное разделение и очистка гумусовых кислот почвы. В кн.: Тез. докл. V делегат. съезда ВОП. Т. II. Минск, 1977. — 17. Семенова Н. К., Касьяненко Е. И., Строжкова Т. П. Состав и физико-химические свойства гумусовых кислот природных вод. В кн.: Тез. докл. 2-го Всесоюз. совещ. по анализу природных и сточных вод. М., «Наука», 1977, с. 196—199. — 18. Фотиев А. В. К изучению гумуса болотных вод. «Почвоведение», 1964, № 12, с. 95—96. — 19. Шевченко М. А. Органические вещества в природной воде и методы их удаления. Киев, «Наукова думка», 1966. — 20. Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М., «Химия», 1973. — 21. Booth R. L., English J. N., McDermot G. N. "J. Am. Water Works assoc.", 1965, vol. 57, N 2. — 22. Chalupa J. "Technologie vody". Praha, 1964, 7 (1), p. 17—55. — 23. Hartman M. Am. pat. 1777970. 1930. Chem. Abstr., 1931, vol. 25, p. 204. — 24. Martin D. E., Pierce R. H. "Environ Lett.", 1971. vol. 1, N 1, p. 49—52.

Статья поступила 15 марта 1978 г.

SUMMARY

A simple efficient method of isolating and concentrating the humic acids and ferrum from big volumes of natural waters and soil solutions has been developed. The total amount and separate groups of humic acids and ferrum were isolated and estimated quantitatively in the water of the Neva, the Volga and the Chernaya rivers. It has been established that the water of the rivers contains the same groups of humic acids which are found in the soils. However, the acids isolated from the water are not identical to those found in the soil. The carbon balance shows that most of organic carbon in water falls on colourless compounds.