

УДК 543.42.062

М. И. Евгеньев, И. И. Евгеньева, В. Ф. Сопин,
Р. Н. Исмаилова, Р. М. Минуллин

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ ТРАССЕРОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Ключевые слова: флуоресцентные трассеры, ФЛД-ВЭЖХ, химические красители, сорбция.

Методом ФЛД-ВЭЖХ изучены флуоресцентные и сорбционные свойства ряда анилиновых красителей. Разработана методика хроматографического определения их в подземных водах.

Keywords: Fluorescent markers, FLD-HPLC, chemical dyes, sorption.

By method FLD-HPLC are studied fluorescent and sorption properties of some aniline dyes. Their technique for chromatographic determination their definitions in underground waters is developed.

Методом флуоресцентных трассеров-маркеров можно определить истинную скорость и направление движения пластовых флюидов, а также нагнетаемой в залежь воды, распределение потоков по пластам, между отдельными скважинами и источниками их обводнения. Они используются для оценки гидродинамических связей по площадям и разрезам [1-3]. Для этого используют различные химические реагенты. В связи с этим существует потребность в надежных и чувствительных методах контроля таких процессов. Метод флуоресцентных трассеров является наиболее чувствительным по системе детектирования [4,5], хотя его ограничивает высокая стоимость используемых реагентов. Флуоресцентные трассеры являются своеобразными тестами при оценке движения подземных вод [6]. Многие из промышленных красителей обладают флуоресцентными свойствами [7] и потенциально могут использоваться в качестве флуоресцентных трассеров. Целью данной работы явилось изучение флуоресцентных свойств ряда промышленных красителей и подбор тех из них, которые обеспечивают наиболее чувствительные определения.

В работе использована система высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) HP1100 (Hewlett-Packard, Waldbronn, FRG). Она включала в себя четырехканальный градиентный насос G1311A с вакуумным дегазатором элюэнта G1322A, ручной инжектор пробы типа Reodyne 5525 G1328A, диодно-матричный детектор G1315A и флуоресцентный детектор G1321A, 3D станцию обработки результатов анализа G1380A для трехмерного представления спектральных и хроматографических данных. Разделение проводили на колонке Nupersil ODS 4*250 с использованием предколонки Nupersil ODS 4*50 мм. Объем инжестируемой пробы составлял 10-20 мкл. Количественную обработку результатов хроматографических определений с различными вариантами детектирования проводили с использованием Химической Станции по площадям хроматографических пиков. Для

повышения чувствительности определения флуоресцентных красителей в процессе хроматографического элюирования использована интегрированная система диодно-матричного (ДМД) и флуоресцентного (ФЛД) детектирования, позволяющая регистрировать спектры поглощения, возбуждения и эмиссии индивидуальных соединений в проточных условиях.

Спектры поглощения соединений регистрировали на спектрофотометре СФ-26, pH растворов контролировали pH-метром MV-87S.

Использованы хроматографически чистые растворители (вода, метанол и ацетонитрил). Обезвоживание растворителей в необходимых случаях проводили над молекулярными ситами 3А.

Для очистки анализируемых растворов использовано устройство для фильтрования проб НФ-25 с тефлоновыми мембранами (Медикант, Орел).

В качестве флуоресцирующих индикаторов испытаны промышленные красители (Активный фиолетовый 4К (I), Прямой диазо-алый, Прямой ярко-зеленый СВ4Ж (III), Прямой желтый СВКН (IV), ярко голубой К (Y), ярко голубой КХ (YI)) производства АООТ ХИМПРОМ (г. Новочебоксарск). Их названия и структурные формулы приведены в работе [7].

Природные воды содержат большое количество органических соединений, в том числе обладающих флуоресцентными свойствами. В связи с этим проведен выбор условий хроматографического разделения отдельных флуоресцентных индикаторов и их смесей (рис. 1). Спектральные характеристики красителей использованы для оптимизации условий детектирования трассеров. Для селективного детектирования с применением ДМД использованы длины волн: 650 нм (Y, YI); 590 нм (I), 630 нм (III), 520 нм (II), 430 нм (IV). Условия регистрации флуоресцентных спектров, оптимизированных на основании спектральных данных, приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Флуоресцентные характеристики анилиновых красителей

Вещество	Длина волны максимума возбуждения λ_{ex} , нм	Длина волны максимума эмиссии λ_{em} , нм
I	230	320
II	230	340
III	230	320
IV	Не флуоресцирует	
Y	230	390
YI	230	390

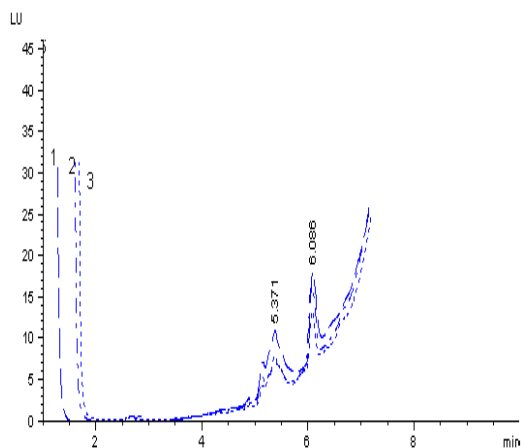


Рис. 1 - Хроматограмма пробы воды из родника, содержащей красители активный фиолетовый 4К и ярко голубой КХ. Условия хроматографирования приведены в тексте

Изучены индивидуальные спектральные характеристики флуоресцентных индикаторов при оптимизированных условиях возбуждения в различных средах (ацетонитрил, вода, метанол). Для сравнения в этих же средах изучены флуоресцентные характеристики флуоресцеина. Красители ярко-голубой К и КХ, активный фиолетовый 4К обладают более интенсивной флуоресценцией в ацетонитрил-водной смеси, в то время как другие красители проявляют лучшие аналитические характеристики в метаноле. Наибольшая интенсивность флуоресценции характерна для красителя I. Экспериментальные результаты были использованы для выбора условий флуоресцентного детектирования флуоресцентных красителей при хроматографическом определении анализируемых вод.

Градуировочные зависимости для определения красителей по интенсивности флуоресценции ($L \times \text{сек}$) в зависимости от содержания индикаторов (мг/л) описываются уравнениями регрессии:

$S = 3,2 + 21238 C_x$ ($r = 0,9996$) для красителя I,

$S = -2,0 + 4235 C_x$ ($r = 0,9976$) для красителя II,

$S = 2,6 + 980 C_x$ ($r = 0,9992$) для красителя III,

$S = 3,9 + 8896 C_x$ ($r = 0,9988$) для красителя Y,

$S = 6,1 + 9414 C_x$ ($r = 0,9993$) для красителя YI.

Наибольшая чувствительность аналитических определений при флуоресцентном детектировании наблюдается для красителя I. Предел его обнаружения, определенный по 3 S критерию, составляет $2 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Пределы обнаружения других красителей несколько выше, однако их значения позволяют проводить чувствительные определения веществ после их применения в качестве флуоресцентных трассеров.

Потенциальная сорбция флуоресцентных индикаторов породами в процессе их фильтрации с подземными водами может уменьшать их эффективную концентрацию в анализируемой матрице. Кроме сорбционных взаимодействий с породами, аналогичное влияние на концентрацию индикаторов в водах могут оказывать процессы химической (окислительно-восстановительные, гидролитические реакции) или биохимической деградации. В связи с этим изучено влияние совокупности этих факторов на изменение концентрации индикаторов при длительном их контакте с почвой. Для этого использовали смесь 400 г почвы с 200 мл 0.00005 М водного раствора соответствующего индикатора. Время контакта трассера с почвой составляло 38 суток при 10^0C . Результаты этого эксперимента приведены в табл. 2. По-видимому, основной вклад в уменьшение содержания всех индикаторных веществ в водной фазе при их контакте с почвой в указанных экспериментальных условиях вносят сорбционные явления, поскольку при хроматографическом исследовании фильтратов не обнаруживались пики веществ неустановленного состава, которые следовало ожидать при вкладе процессов химической (био-) трансформации индикаторных соединений.

Результаты хроматографического определения содержания флуоресцентных индикаторов после их сорбции почвой представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сорбционные свойства флуоресцентных индикаторов различной природы после контакта с почвой при температуре 10^0 в течение 38 дней по результатам ФЛД-ВЭЖХ анализа их водных растворов

Индикатор	Сохранилось флуоресцентного индикатора после контакта с почвой, в % к исходному
I	43
II	64
III	85
Y	46
YI	46
Флуоресцеин	72

Как видно из данных, краситель III имеет сопоставимые с флуоресцеином сорбционные свойства. В других случаях изменение концентрации индикаторов за счет сорбции в 1,5-2,0 раза выше, чем в случае флуоресцеина. Тем не

менее, более интенсивная флуоресценция красителями I, Y и VI делают их предпочтительными для использования в качестве флуоресцентных трассеров.

Высокая селективность и чувствительность регистрации сигнала при комбинированном диодно-матричном и флуоресцентном детектировании позволили провести испытания флуоресцентных трассеров в природных водах в условиях ПО "Татнефть". Для этого по 20 кг красителей I и VI в виде водного раствора (2 м³) введено в шурф на глубине 2 м. Подземные воды для определения флуоресцентных трассеров после их фильтрации отбирались из родника, отстоящего на расстоянии 1,5 км от места ввода.

Анализируемые образцы воды дважды отфильтровывали через устройство для фильтрации проб и проводили прямую инъекцию фильтрата в хроматографическую систему. Разделение проводили с использованием системы растворителей: (А) - ацетонитрил; (Б) - 0,01 М фосфатный буферный раствор (рН 4,2). Использовано градиентное элюирование анализируемых образцов. Программа элюирования: старт с 15 % ацетонитрила, ко 2 мин. – содержание ацетонитрила в элюенте увеличивали до 40 %, к 4 мин. – до 90 %.

Хроматограмма образца этой воды представлена на рис. 1.

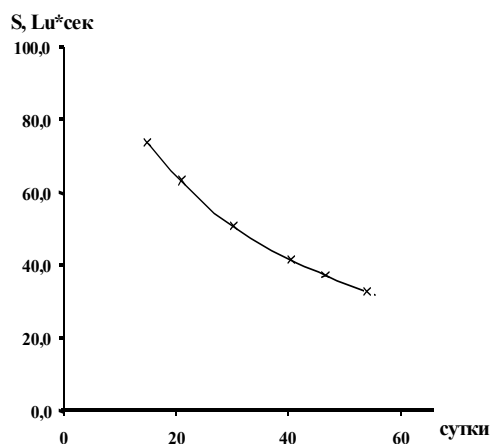


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала флуоресцентного детектора от времени отбора проб анализируемой воды

Изменение интегральной интенсивности хроматографических пиков с t_R 5,37 и 6,09 мин,

соответствующих исследуемым маркерам, в зависимости от времени отбора образцов воды приведены на рис. 2. Чувствительная система флуоресцентного детектирования позволяет обнаруживать соединения практически в течение 1,5 месяцев с момента ввода в подземные воды.

Таким образом, при использовании ОФ-ВЭЖХ возможно длительное определение флуоресцентных трассеров в воде родника. Чувствительность определений трассеров при этом сопоставима с определением токсичных аминов в воздухе при их пассивном пробоотборе [8, 9]. Полученные данные позволяют прогнозировать возможное использование испытанных промышленных красителей как флуоресцентных трассеров.

Литература

1. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. - М.: Недра, 1984. - 262 с.
2. Федорчук М. Ю., Анисимов Л. А., Воронцова И. В., Валиуллина Н. В., Трунов Н. М. Контроль за разработкой сложнопостроенных коллекторов комплексом гидродинамических и трассерных исследований скважин Геология, география и глобальная энергия. 2013. Т. 50, № 3. С. 68-79
3. Соколовский Э. В. Э. В. Соколовский, Г. Б. Соловьев, Ю. И. Тренчиков. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов – Москва: Недра, 1986. – 157 с.
4. Schuster R., Schulenberg-Schell H. A new approach to lower limits of detection and easy spectral analysis. Applications of fluorescence detection in liquid chromatography. Hewlett-Packard Company. 1998. Pub.# 12-5968-2445E. 52p.
5. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир, 1986.- 496 с.
6. Евгенийев М.И. Тест-методы и экология // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. Т.5, N 11. С.29-34.
7. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.- 592 с.
8. Евгенийев М.И., Евгеньева И.И., Белов П.Е. Персональные пассивные химические дозиметры для определения экспозиции токсичных аminosоединений в воздухе. Вестник КГТУ. 2003. N 1. с. 49-56
9. М.И. Евгенийев, И.И. Евгеньева, В.М.Копылов. Влияние природы мембран на эффективность хемосорбционного концентрирования ароматических аминов из воздуха // Вестник Казанского технологического университета. 2012. N. 11. С 60-63

© М. И. Евгенийев – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, evgenev@kstu.ru; И. И. Евгеньева - канд. хим. наук, доцент той же кафедры; В. Ф. Сопин – д-р хим. наук зав. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, sopin@kstu.ru; Р. Н. Исмаилова - канд. хим. наук, доцент той же кафедры, isma_70@mail.ru; Р. М. Минуллин - нач. лаборатории НГДУ "Альметьевнефть" ПО "Татнефть", Galiaskarova ra@almet.tatyft.ru.