

УДК 543.544.25+ 543.381

## ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДАХ

© 2002 В.А.Науменко, О.Г.Маслий, С.И.Гришко

Разработана новая газохроматографическая методика количественного измерения нефтепродуктов, содержащихся в поверхностных и очищенных сточных водах, а также водах хозяйствственно-питьевого назначения. Разработанная методика предусматривает получение суммарного хроматографического пика нефтепродуктов, позволяющего легко выполнять количественную обработку хроматографической информации.

Нефтепродуктами при анализе вод следует считать неполярные и малополярные соединения, экстрагируемые из воды гексаном [1]. Эта формулировка четко определяет химико-аналитические свойства «нефтепродуктов», сужает круг органических веществ, подпадающих под понятие «нефтепродукты», ограничивая его углеводородами – основными составляющими нефти – и еще очень небольшим кругом редко встречающихся в природных и сточных водах веществ. Необходимо отметить, что нафтеновые кислоты и фенолы, иногда содержащиеся в нефтепродуктах, имеют свои нормы содержания в водах и при необходимости могут быть определены отдельно.

Расторимость нефтепродуктов в воде обусловлена прежде всего их химическим составом [2]. Для нефти она составляет 10-50 мг/ дм<sup>3</sup>, для бензинов – 9-55 мг/ дм<sup>3</sup>, для керосинов – 2-5 мг/ дм<sup>3</sup>, для дизельного топлива – 8-22 мг/ дм<sup>3</sup>. Соотношение между отдельными углеводородами в водном растворе зависит не только от вида топлива, но и от воздействия природных, биологических и антропогенных факторов, способствующих деградации нефтепродуктов, их окислению. Результатом этого является накопление полярных продуктов – эфиров, кислот, фенолов, карбонильных соединений, обладающих более высокой растворимостью в воде, чем исходные вещества, как растворенные, так и образующие тонкие пленки на поверхностях воды или взвесей в поверхностных и сточных водах.

Используемые в аналитической практике в настоящее время методы определения нефтепродуктов в водах основаны на спектрофотометрических, люминесцентных или хроматографических измерениях [2-5]. Независимо от применяемого метода еще до получения и обработки аналитического сигнала требуется трудоемкая пробоподготовка. Различные методики предназначены для измерений различных количеств нефтепродуктов, загрязняющих воды: от 0.1 до 25 мг/ дм<sup>3</sup> [6].

В «Санитарных правилах и нормах Украины» [7], говорится: «Вода не должна содержать нефтепродукты в концентрациях, которые определяются стандартными методами исследований». В своем исследовании нижним пределом измерения в питьевой воде мы приняли половину прежде установленного ПДК нефти и нефтепродуктов, указанного в ГОСТ [8]. В таблице 1 приведены диапазоны измеряемых массовых концентраций нефтепродуктов ( $\rho$ , мг/ дм<sup>3</sup>) и предписываемые максимальные значения относительных погрешностей результатов анализа.

Разработанная нами методика предусматривает двукратную экстракцию углеводородов гексаном из кислого водного раствора, при этом количественно извлекаются неполярные и малополярные вещества, которые существуют в виде нейтральных частиц или образуют их в кислом растворе. При последующей реэкстракции в слабощелочной водный раствор из экстракта извлекаются вещества, не относящиеся к нефтепродуктам – загрязнители кислотного характера. Разрушить возможную эмульсию и удалить избыток воды из экстракта можно высушиванием твердыми осушителями или фильтрованием гексанового слоя через плотный бумажный фильтр. Подсущенный гексановый экстракт готов к хроматографированию.

**Таблица 1.** Диапазоны определяемых концентраций нефтепродуктов в питьевой, поверхностной и сточной водах

Объект исследования	Поверхностная, хозяйственно-питьевая вода	Сточная очищенная вода
Диапазон измеряемых концентраций, мг/ дм <sup>3</sup>	0.05-0.9	0.9-3.0 [8]
Нормы относительной погрешности измерений При Р=0.95 [8], %	100-50	25
		50

При хроматографировании экстракта на неполярной неподвижной фазе слабо удерживаются и первыми фиксируются в детекторе полярные углеводороды (если они частично экстрагировались), а также углеводороды с температурами кипения ниже  $T_{kip}$  гексана. Далее мы применили прием, используемый при анализе природного газа [9]: после выхода основного количества гексана направление подачи подвижной фазы в хроматографическую колонку переключается на противоположное. При обратном движении в хроматографической колонке частично разделившиеся на индивидуальные зоны нефтепродукты снова соединяются в одну зону и фиксируются на хроматограмме одним хроматографическим пиком. Некоторая размытость последнего согласуется с основными положениями теории хроматографии. Полноту выхода всех компонентов нефтепродуктов обеспечивает программируемое повышение температуры колонки.

Хроматограмма, представленная на рис.1, подтверждает возможность использования суммарного хроматографического пика определяемого вещества для количественных оценок.

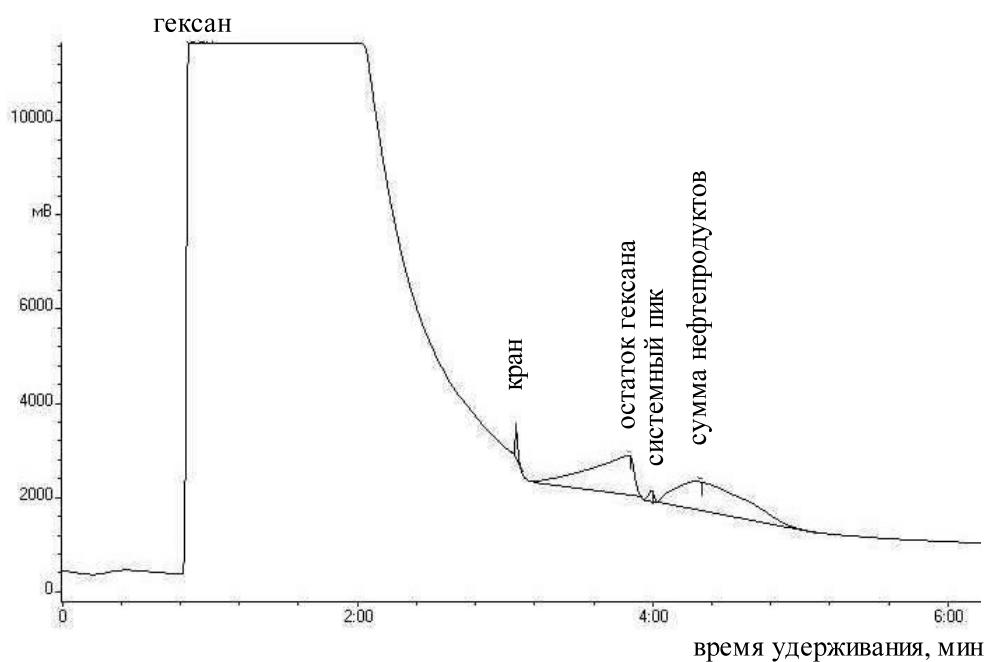


Рис.1. Пример хроматограммы нефтепродуктов, экстрагированных в гексан из водного раствора

### Экспериментальная часть

В данной работе использовали газовые хроматографы «КристалЛюкс-4000» или «Цвет-580» с пламенно-ионизационным детектором и краном обратной продувки. Оба хроматографа снабжены системами автоматической компьютерной обработки выходного сигнала «ChromEx». Хроматографическая колонка длиной 2 м и диаметром 3 мм заполнена неполярной неподвижной фазой. Подвижная фаза – азот. Для ввода проб использовали микроприц фирмы «Hamilton» вместимостью 10 мкл.

Для получения градуировочных характеристик использовали стандартные образцы (СО) нефтепродуктов ГСО 7117-94 – на водорастворимой матрице и ДСЗУ 022.22-96. Носителем свойств нефтепродуктов в них является масло турбинное ТП-22.

Использовали дистиллированную воду и растворители, чистота которых проверялась хроматографически – в них отсутствовал пик загрязнителей, по времени удерживания совпадающий с пиком определяемого вещества.

Оптимальным оказался следующий режим хроматографирования: температуры испарителя и детектора 250 °C; расход азота через колонку 40 см<sup>3</sup>/ мин, расход водорода 35 см<sup>3</sup>/ мин, расход воздуха 300 см<sup>3</sup>/ мин, температура термостата колонок программируется: начальная 100 °C; время выдержки 0 минут; скорость повышения температуры 30 °C в минуту, конечная 185 °C, время выдержки 7 минут. Остальные режимы хроматографа устанавливали в соответствии с рекомендациями технической документации. При использовании хроматографа «Цвет 580», имеющего блок регулировки усиления сигнала пламенно-ионизационного детектора, все измерения выполняли на диапазоне 10<sup>10</sup>.

Градуировочные водные растворы нефтепродуктов готовили весовым методом с последующим разбавлением объемным методом. Для предотвращения налипания на стенки химической посуды плохо растворимых в воде нефтепродуктов готовили исходный и промежуточные растворы, растворяя стандартный образец в хлористом метилене, растворимость которого в воде довольно высока – 20 г/ дм<sup>3</sup>, а затем аликвоту промежуточного раствора – в заданном объеме воды в соответствии с данными табл.2. Из полученных водных растворов нефтепродукты экстрагировали в гексан.

**Таблица 2.** Приготовление водных градуировочных растворов ( $V_i$  – объемы промежуточных растворов СО, отмериваемых в объемы дистиллированной воды  $V_0$ ;  $\rho$  – массовая концентрация промежуточных растворов;  $\rho_i$  – массовая концентрация градуировочных растворов;  $\theta_{li}$  – относительная погрешность приготовления растворов)

Для питьевой и поверхностной вод $V_0 = 1000$ см <sup>3</sup>				Для сточной очищенной воды $V_0 = 100$ см <sup>3</sup>			
$\rho$ , мг/ дм <sup>3</sup>	$V_i$ , см <sup>3</sup>	$\rho_i$ , мг/ дм <sup>3</sup>	$\theta_{li}$ , %	$\rho$ , мг/ дм <sup>3</sup>	$V_i$ , см <sup>3</sup>	$\rho_i$ , г/ дм <sup>3</sup>	$\theta_{li}$ , %
100	0.5	0.05	14	1000	0.3	3.0	17
	1.0	0.1	1.4		0.5	5.0	14
1000	1.0	1.0	1.4		1.0	10.0	1.4
	2.0	2.0	1.8		1.5	15.0	2.0
	3.0	3.0	2.2		2.5	25.0	2.0

### Результаты и их обсуждение

Исследования включали: выбор условий хроматографирования, позволяющих получить один суммарный пик нефтепродуктов; выбор оптимальных условий пробоподготовки на модельных смесях; построение градуировочных зависимостей для различных диапазонов содержания нефтепродуктов с использованием стандартных образцов; опробование методики на реальных образцах вод.

Полноту экстракции проверяли, хроматографируя гексановые растворы, полученные в двух последовательных операциях экстрагирования из одного и того же водного раствора. Аналитический сигнал после второго экстрагирования имел значение, близкое к значению «холостого». Для проверки влияния операции экстракции сравнивали параметры двух зависимостей вида  $S_i = A + B\rho_i$ , (где  $S_i$  – площадь суммарного хроматографического пика в условных единицах) для серии растворов СО непосредственно в гексане и серии экстрактов из водных растворов СО с теми же концентрациями.

В табл.3 представлены параметры сравниваемых зависимостей в интервале концентраций от 5 до 250 мг/ дм<sup>3</sup>, что соответствует 100-кратному или 10-кратному концентрированию при экстракции из водных растворов.

Сравнение по F-критерию дисперсий двух линий регрессии показало, что они различаются значимо. По t-критерию установлена значимость различия угловых коэффициен-

тов  $B$ . Таким образом показано, что при построении градуировочных зависимостей операцию экстракции не следует исключать.

**Таблица 3.** Влияние операции экстракции на параметры зависимости вида  $S_i = A + B\rho$ ; (число измерений в каждой серии  $n=21$ ).

Растворы для хроматографирования градуировки	$A$	$s_A$	$B$	$s_B$	$s_0$
Непосредственно в гексане	65	54	174.2	4.3	1002
С экстракцией из водных растворов	-189	421	205	4	1435
	-	-	202.3	0.6	1452

При метрологических оценках в неисключенной составляющей систематической погрешности учитывали инструментальные погрешности приготовления градуировочных растворов и приборную погрешность. Погрешность  $\Theta_1$  приготовления каждого градуировочного раствора весовым методом с учетом последующих разбавлений вычисляли по правилам переноса погрешностей [10] от непосредственно измеряемых величин к косвенно измеряемым величинам:

$$\Theta_1 = \sqrt{\Theta_a^2 + \sum_{r=1}^R \left( \frac{\Delta m}{m} \cdot 100 \right)_r^2 + \left( \frac{\Delta V_n}{V_n} \cdot 100 \right)^2}, \quad (1)$$

где  $\Theta_a$  – относительная погрешность аттестованного значения массовой концентрации нефтепродуктов в используемом стандартном образце, %;  $\Delta V_n$  – погрешность объема аликвоты, см<sup>3</sup>;  $V_n$  – вместимость пипетки, см<sup>3</sup>;  $\Delta m$  – абсолютная погрешность взвешивания, г;  $m$  – масса, г;  $R$  – количество взвешиваний.

Погрешности приборов  $\Theta_2$ , оценивали по значениям, указанным в паспортах хроматографов: «КристалЛюкс-4000» – 3%, «Цвет-580» – 2%.

Градуировочные зависимости строили отдельно для интервала концентраций нефтепродуктов от 0.05 до 3.0 мг/ дм<sup>3</sup> (в питьевой и поверхностной водах) и для интервала концентраций от 3.0 до 25 мг/ дм<sup>3</sup> (в очищенной сточной воде). Параметры полученных градуировочных зависимостей представлены в табл.4.

**Таблица 4.** Параметры градуировочных зависимостей для различных вод

Вода	$A$	$s_A$	$B$	$s_B$	$s_0$
Питьевая и поверхностная	299	93	139	5	253
Очищенная сточная	470	923	201	6	1753
	-	-	205.2	1.1	1735

Поскольку для интервала концентраций, соответствующего очищенной сточной воде, параметр  $A$  градуировочной зависимости оказался статистическим нулем, в дальнейшем мы пользовались графиком, проходящим через начало координат. Для каждого уровня концентрации рассчитывали границы, в которых с вероятностью  $P=0.95$  находится  $\Theta_3$  – погрешность результата измерения по градуировочной зависимости [11]. Наибольшее из реализуемых значений использовали для оценки относительной погрешности измерения массовой концентрации по градуировочной характеристике.

Погрешность, обусловленную влиянием операции концентрирования  $\Theta_4$ , рассчитывали по формуле:

$$\Theta_4 = \frac{|\bar{\rho}_0 - \bar{\rho}|/\gamma}{\bar{\rho}_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $\gamma$  – степень концентрирования,  $\bar{\rho}_0$  – известное среднее значение массовой концентрации нефтепродуктов в несконцентрированной пробе,  $\bar{\rho}$  – среднее значение массовой концентрации в сконцентрированной пробе.

Разработанная методика определения нефтепродуктов в водах применена для анализа шести конкретных образцов воды: 1 – питьевая вода из водопроводной сети Харьковского национального университета; 2 – питьевая вода из водопроводной сети жилмассива г. Харькова; 3 – поверхностная вода из реки Уды в Золочевском районе Харьковской области; 4 – поверхностная вода из Рогозянского водохранилища, расположенного там же; 5 – сточная очищенная вода из реки Уды после коксохимического завода (место отбора *a*); 6 – сточная очищенная вода из реки Уды после коксохимического завода (место отбора *b*).

Каждый образец был проанализирован по 10 раз, результаты анализа вод представлены в табл.5. По  $\beta$ -критерию показано отсутствие аномальных результатов в серии параллельных измерений [12]. Значения неисключаемых составляющих систематических погрешностей  $\Theta_i$  и случайной погрешности позволили оценить суммарную погрешность результата анализа.

**Таблица 5.** Результаты анализа образцов поверхностной и очищенной сточной вод ( $s_{cx}$  – стандартное отклонение сходимости;  $s_{r,cx}$  – относительное стандартное отклонение сходимости)

Образец	$\bar{S}$	$s_{cx}$	Найдено $\rho$ , мг/ дм <sup>3</sup>	$s_{r,cx}$ , %
1	931	101	< 0.05	10.8
2	918	78	< 0.05	8.1
3	1820	164	0.109	9.0
4	1799	199	0.108	11.1
5	10789	478	5.2	4.4
6	13752	281	6.7	2.1

Погрешность результата измерения массовой концентрации нефтепродуктов по предлагаемой методике составляет ( $P=0.95$ ): в поверхностной воде и воде хозяйствственно-питьевого назначения – 35% для диапазона содержаний от 0.05 до 0.9 мг/ дм<sup>3</sup>; 21% для диапазона содержаний от 0.9 до 3.0 мг/ дм<sup>3</sup>; для очищенной сточной воды – 25%.

### Литература

1. Унифицированные методы анализа вод. Изд.2 под ред. Ю.Ю.Лурье. М.: Химия, 1973, 376 с.
2. Карякин А.В, Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. М.: Химия, 1987. 304 с.
3. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.1. Методы химического анализа вод. Т.1. Основные методы. Изд.4. М., 1987. 592 с.
4. Дмитриев М.Т, Казнина Н.И, Пинигина И.А.. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справ. Изд. М.:Химия, 1989. 368 с.
5. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия. С.-Петербург. 2002. 464 с.
6. Гольдберг В.М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. М.: Недра,1984. 262 с.
7. Вода питна. Нормативн? документи: Довѣдник. У 2 т. Льв?в: НТЦ “Леонорм-стандарт”. 2001. Т.2. 234 с.
8. Вода. Нормы погрешностей измерений показателей состава и свойств. ГОСТ 27384-87.
9. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. ГОСТ 23781-87.
10. Худсон Д. Статистика для физиков. Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. М.: Мир, 1970. 296 с.

11. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: ГИФМЛ. 1960. 430 с.
12. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.

*Поступила в редакцию 4 декабря 2002 г.*

*Kharkov University Bulletin. 2002. №549. Chemical Series. Issue 8(31). V.A.Naumenko, O.G.Masliy, S.I.Grishko. Gas chromatographic determination of the total content of petroleum products in waters.*

A new gas chromatographic procedure is developed for quantitative determination of the sum of petroleum products contained in superficial waters, cleared sewage and waters for common and drinking usage. The procedure gives a total chromatographic peak of petroleum products allowing to perform the quantitative processing of the chromatographic data easily. Variances of all stages of the procedure are evaluated, metrological characteristics of procedure are determined. The developed method is used for the analysis of real samples of water.