

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО И КАЧЕСТВЕННОГО  
СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ  
С ТЕМПЕРАТУРОЙ КИПЕНИЯ 40-140<sup>0</sup>С В ВОДЕ МЕТОДОМ  
ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ (SPME)**

*А.С. Панасюгин, А.И. Теран, В.Н. Ануфриев, С.В. Григорьев, Т.В. Силина  
Белорусский национальный технический университет*

***Аннотация.** В статье рассмотрен метод определения количественного и качественного состава нефтяных фракций с температурой кипения 40-160 °С в воде методом твердофазной микроэкстракции. Принцип метода основан на сорбции анализируемого компонента из водных объектов сорбционным материалом (полидиметилсилоксан). Далее при термодесорбции в испарителе газового хроматографа и анализируемый компонент определяли по стандартной процедуре с использованием пламенно-ионизационного детектора.*

*В результате ряда измерений в работе показана принципиальная возможность использования рассматриваемого метода для определения нефтепродуктов различного состава в водных средах.*

***Ключевые слова:** нефтяное загрязнение, нефтепродукты, газовая хроматография, твердофазная микроэкстракция.*

**Введение.** При эксплуатации объектов энергетики одной из распространенных проблем является сброс в водные объекты сточных вод, содержащих нефтепродукты. Кроме того, поступление в водные объект нефтепродуктов сопряжено с авариями и другими нештатными ситуациями на объектах энергетики и транспорта. В этих случаях загрязнения носят локализованный характер и могут распространяться на большие площади [1].

В настоящее время для определения нефтепродуктов в водах различного происхождения широко используют метод твердофазной микроэкстракции (Solid Phase Microextraction – SPME) [1-2]. Отличительной чертой этого метода является совмещение в одном устройстве системы пробоотбора и ввода пробы в хроматограф [2]. Проведенные эксперименты показали, что метод твердофазной микроэкстракции лишен ряда недостатков, присущих существующим методикам. Это метод пробоподготовки в котором исключено использование органических растворителей в качестве экстрагентов. Он также характеризуется простотой и экспрессностью, особенно при анализе водных матриц.

Рассматриваемый метод также удовлетворяет требованию к методикам контроля нефтепродуктов в воде СанПиН 10-124 РБ 99, согласно которому в случае превышения ПДК необходимо определять не только количественный, но и качественный состав нефтепродуктов в воде.

В основе метода лежит использование микроколичества экстракционной фазы, как правило, менее 1 мкл. Экстракционной фазой может твердый сорбент, обладающий развитой пористой структурой для увеличения адсорбции.

Таким образом, метод измерения основан на количественном и качественном определении анализируемых компонентов методом газовой хроматографии с предварительным концентрированием пробы методом твердофазной микроэкстракции (SPME). Анализ проводится на колонке с неполярной неподвижной фазой.

Возможности метода твердофазной микроэкстракции иллюстрируются на примере определения нефтепродуктов в водных средах.

**Методика.** Выполнение измерений методом твердофазной микроэкстракции (SPME) осуществлялось на газожидкостных хроматографах серии «Цвет» и «Хромас», оснащенных пламенно-ионизационными детекторами с использованием двух колоночной схемы.

Хроматографическая колонка №1 для количественного определения: материал – стекло; длина – 30 м; внутренний диаметр – 0,6-0,65 мм; неподвижная фаза – полидиметилсилоксан (SE 30), эффективность колонки – не менее 30000 тт. по толуолу при 170 °С производства НП ОДО «Люкэп».

Хроматографическая колонка №2 для качественного определения: материал – стекло; длина – 60 м; внутренний диаметр – 0,4-0,45 мм; неподвижная фаза – полидиметилсилоксан (SE 30), эффективность колонки – не менее 150000 тт. по толуолу при 170°С, производства НП ОДО «Люкэп».

На первой колонке определяли количество нефтепродуктов в пробе, при этом нижний предел обнаружения составлял 0,064 мг/л. При содержании нефтепродуктов выше 1,0 мг/л необходимо проводить качественное определение типа нефтепродукта, которое проводят на колонке 2.

Устройство для твердофазной микроэкстракции, снабженное экстракционной нитью, покрытой слоем полидиметилсилоксана толщиной 100 мкм, производства фирмы «Supelco». После экстракции нефтепродуктов из пробы устройство вводят в испаритель хроматографа, где происходит термодесорбция нефтепродукта.

Растворы с известным качественным и количественным составом нефтепродуктов в пробе готовили на основе водопроводной воды. В воду, химический состав которой приведен ниже, помещали расчетное количество смеси нефтепродуктов.

Химический состав воды: pH – 7,46; Na<sup>+</sup> – 7,38 мг/л; K<sup>+</sup> – 1,27 мг/л; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> – 0,21 мг/л; Ca<sup>2+</sup> – 43,4 мг/л; Mg<sup>2+</sup> – 4,9 мг/л; Cl<sup>-</sup> – 29,11 мг/л; SO<sub>2</sub><sup>2-</sup> – 41,2 мг/л; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 2,03 мг/л; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> – менее 0,1 мг/л; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – 167,0 мг/л; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – необн. Br<sup>-</sup> – 0,12 мг/л; F<sup>-</sup> – 0,1 мг/л; SiO<sub>2</sub> – 11,44 мг/л; общая жесткость – 2,65 мг-экв/л; карбонатная жесткость – 2,49 мг-экв/л.

В качестве модельной смеси нефтепродуктов использовали паспортные фракции фирмы FLUKA: петролейный эфир температура кипения 40-60 °С, лигроин температура кипения 60-100 °С, бензин температура кипения 65-100 °С, бензин температура кипения 80-110 °С, бензин темпе-

ратура кипения 100-140 °С. Классификация химической чистоты всех реактивов – ч.д.а.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость площадей хроматографических пиков определяемых нефтепродуктов от их содержания в градуировочной пробе устанавливали по 5 растворам различной концентрации. Их готовили из смеси нефтепродуктов, аликвоту, которых растворяли в ацетоне, далее разбавлением в воде достигали следующего содержания нефтепродуктов в пробе 0,053; 0,525; 1,05; 1,575; 2,625 мг/л, соответственно от 0,5 до 26 ПДК.

Каждую градуировочную пробу хроматографировали 5 раз, начиная с самой низкой концентрации определяемых компонентов. Условия проведения анализа и градуировки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Условия проведения анализа и градуировки

Показатель	Значение
Температура термостата колонки, °С	200
Температура испарителя, °С	270
Температура детектора, °С	250
Суммарный расход газа-носителя, см <sup>3</sup> /мин	35
Коэффициент деления потока на входе в колонку	1/5
Расход газов для ионизационно-пламенного детектора, см <sup>3</sup> /мин:	
водород	30
воздух	300

**Результаты и их обсуждение.** При определении количественного содержания нефтепродуктов в воде использовали метод абсолютной калибровки. Концентрацию нефтепродуктов в воде ( $C$ , мг/дм<sup>3</sup>) определяли по формуле (1). Для этого используют среднее арифметическое площадей пиков, полученных при обработке не менее 2 хроматограмм.

$$C_i = H_i / a, \quad (1)$$

где  $H_i$  – сумма площадей пиков;

$a$  – коэффициент регрессии, который определяли процессе градуировки.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов анализа двух параллельных проб.

Полученные хроматограммы показаны на рис. 1-2.

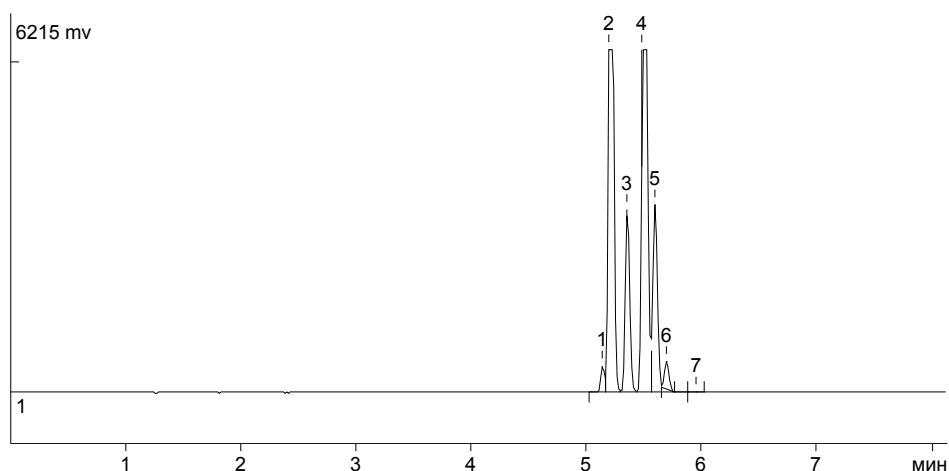


Рисунок 1 – Хроматограмма низкокипящих нефтепродуктов для смеси петролейного эфира- лигроина

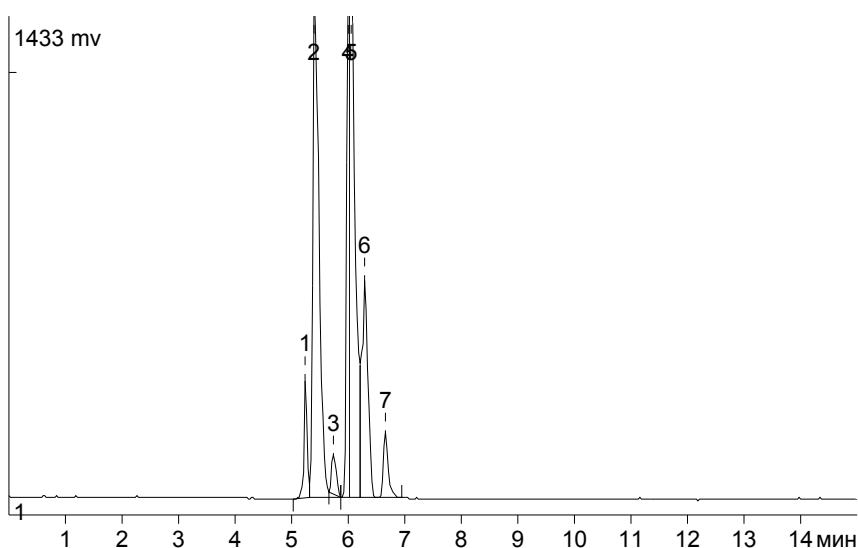


Рисунок 2 – Хроматограмма легких бензиновых фракций 100-140 °С

**Заключение.** В данной работе нами были разработаны и апробированы подходы для применения метода твердофазной экстракции для определения нефтепродуктов в воде. Рассмотренный метод измерения основан на определении анализируемого компонента методом газовой хроматографии с ионизационно-пламенным детектированием и предварительным концентрированием пробы методом твердофазной микроэкстракции (SPME) равновесной газовой фазы.

#### Список использованных источников

1. Панасюгин А.С., Азаров С.М., Машерова Н.П., Сивак Ю.Б. Модульная система очистки вод различного происхождения от нефтепродуктов // Литейное производство и металлургия, 2005. – Вып. 2. – С.179-181.
2. Волков С.М., Черновец А.Н. Новая конструкция устройства для осуществления микроэкстракции // Сорбционные и хроматографические процессы, 2011. – Т.11. – Вып. 3. – С. 367-372.