

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПОЧВАХ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ФЛУОРИМЕТРИИ

Мухин В.В.

научные руководители канд. хим. наук, доц., Калякина О.П.¹;

канд. биол. наук Легостаева Я.Б.²

¹*Сибирский федеральный университет*

²*НИИ Прикладной экологии Севера*

Необходимость контроля содержания нефти и нефтепродуктов в районах промышленных производств, нефтедобычи, на данный момент, является актуальной задачей, в связи с усиливающимся техногенным воздействием на окружающую среду. Утечки и аварии приводят к ухудшению экологической обстановки и попаданию загрязняющих веществ, в первую очередь, на почву. Существующая методика определения содержания нефти и нефтепродуктов в почвах, с помощью ИК-спектроскопии, не позволяет однозначно судить о качественном составе обнаруженных углеводородов.

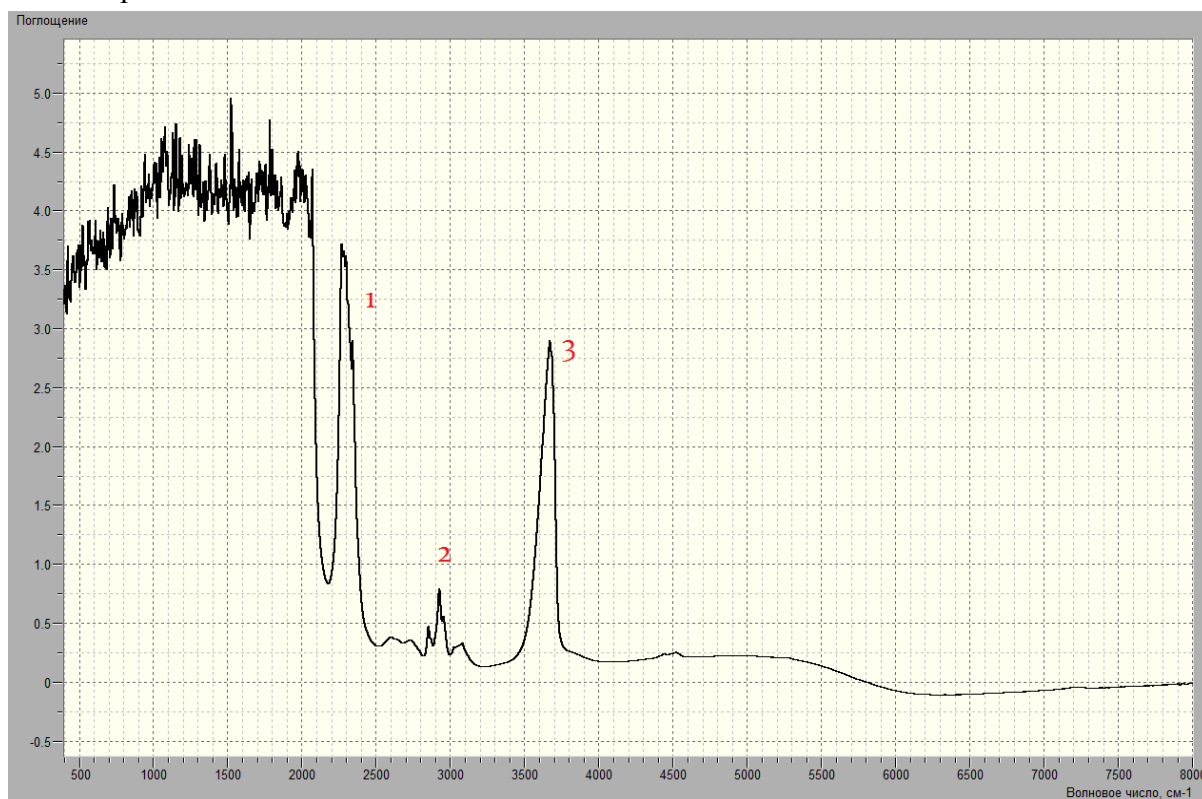
В данной статье приводятся результаты исследования содержания нефтепродуктов в почвах методами ИК-спектроскопии и флуориметрии. Целью данного исследования является определение содержания нефтепродуктов двумя методами и обработка результатов применения прибора «Инфралюм ФТ-08» при методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98.

Пробы почв Среднеботуобинского района, загрязненные нефтью и нефтепродуктами были предоставлены НИИ Прикладной экологии Севера. Исследование проводили на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08», по методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 [1]. Градуировка прибора осуществлялась, согласно методике, по турбинному маслу ТП-22. Были приготовлены градуировочные растворы с концентрациями 0, 10 и 100 мг/дм³ и сняты их спектры. На основании площадей графиков в диапазоне 2910-3080 см⁻¹ производится расчет содержания нефтепродуктов в исследуемых образцах. Результаты исследования приводятся в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты определения содержания нефтепродуктов в почве методом ИК-спектроскопии

№	№ пробы	Результаты исследований, мг/г	Погрешность, мг/г	Тип почвы
1	898	89	±22	Органо-минеральный
2	902	259	±65	Органо-минеральный
3	903	34	±9	Органо-минеральный
4	904	122	±30	Органо-минеральный
5	905	195	±49	Органо-минеральный
6	907	0,8	±0,2	Минеральный

В качестве растворителя методика предусматривает применение четыреххлористого углерода. На рисунке 1 приведен спектр, полученный при исследовании пробы №898 методом ИК-спектроскопии. Спектры других образцов имеют идентичные пики поглощения при разной их интенсивности в зависимости от концентрации.



1 – пик поглощения растворителя (CCl₄); 2 – пик поглощения нефтепродуктов;
3 – поглощение кюветы (KBr)

Рисунок 1 –Спектр пробы № 898

В спектрах до 2000 см⁻¹ наблюдается шум, обусловленный характеристиками растворителя. Данный факт налагает ограничения при расшифровке спектров.

При детальном рассмотрении спектров, можно выделить следующие области: 2550-2800 см⁻¹; 2800-3000 см⁻¹; 3000-3100 см⁻¹ и провести расшифровку спектров [5].

-Область 2550-2800 см⁻¹ с двумя пиками при 2600 см⁻¹ и 2735 см⁻¹ может отвечать нескольким типам соединений: альдегиды (две полосы поглощения 2650-2880 см⁻¹, одна полоса примерно при 2720 см⁻¹), меркаптаны/тиофенолы (2550-2600 см⁻¹), или же область может отвечать за связанную группу ОН (широкая полоса или группа полос при 2500-3300 см⁻¹), что является более вероятным.

-Область 2800-3000 см⁻¹ отвечает за предельные алканы. Экспериментально получены пики 2855, 2873, 2927, 2955 см⁻¹. Согласно теории, при данных волновых числах происходят деформационные колебания метильной группы СН₃: симметричные 2872 см⁻¹ и асимметричные 2962 см⁻¹, а также метиленовой группы СН₂: симметричные 2853 см⁻¹ и асимметричные 2926 см⁻¹.

-Область 3000-3100 см⁻¹, с пиками при 3027 см⁻¹ и 3083 см⁻¹, отвечает за ароматические соединения, так как возникающие при таких же волновых числах пики поглощения непредельных углеводородов должны отсутствовать.

При допущении, что область 2800-3000 см⁻¹ будет характеризовать предельные углеводороды, а область 3000-3100 см⁻¹ ароматические и что при разбавлении сохранилось соотношение предельных углеводородов к ароматическим углеводородам, можно посчитать их соотношение в результатах исследования через соотношение площадей их в спектрах (таблица 2).

Таблица 2 - Определение содержания отдельных классов веществ

№	№ пробы	Результат, мг/г	Соотношение площадей в спектре		Содержание отдельных классов веществ, мг/г	
			Пред. УВ	Ар. УВ	Пред. УВ	Ар. УВ
1	898	89	0,85	0,15	75	13
2	902	259	0,82	0,18	213	47
3	903	34	0,96	0,04	33	1
4	904	122	0,71	0,29	86	35
5	905	195	0,83	0,17	162	33
6	907	0,8	0,92	0,08	0,8	0,1

Из данной таблицы можно сделать вывод, что в малозагрязненных почвах (пробы № 903,907) содержание ароматических соединений колеблется в пределах 6% из общей массы углеводородов, в сильнозагрязненных почвах (пробы № 898, 902, 904, 905) содержание ароматических углеводородов в среднем составило 19,75%.

Далее для этих же проб осуществлялся анализ по ПНД Ф 16.1:2.2.21-98 [1,4], результаты исследования приведены на таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения содержания нефтепродуктов в почве методом флуориметрии

№	№ пробы	Результаты исследований, мг/г	Погрешность, мг/г
1	898	41,9	±14,7
2	902	134	±47
3	903	20,1	±7,0
4	904	26,5	±8,3
5	905	159	±56
6	907	0,12	±0,05

Существенная разница между результатами данных измерений может быть обусловлена тем, что методики определения нефтепродуктов принципиально различаются. В случае ИК-спектроскопии результаты значительно выше, чем при флуориметрии. В 2-8 раз, согласно ранее проведенным исследованиям. Это может быть объяснено различной природой растворителей [2].

Аналогичные исследования были проведены для незагрязненных проб почвы. Пики при 3000-3100 см⁻¹ очень слабые, относительно проведенной градуировки. Это говорит о низкой концентрации ароматических соединений, практически об их отсутствии. Из этого может следовать, что повышенное содержание ароматических углеводородов объясняется загрязнением почвы нефтью и нефтепродуктами.

Выводы:

1. Применение ИК-Фурье спектрометра «Инфралюм ФТ-08» позволяет определять содержание отдельных классов углеводородов. Расчет в загрязненных пробах возможен с определенными допущениями. Применение подобного подхода при анализе чистых проб нецелесообразно.

2. Повышенное содержание ароматических соединений в почвах может быть обусловлено загрязнением.

3. Получены расхождения результатов по разным методикам, данный факт согласуется с проведенными ранее исследованиями.

Список литературы

1. Другов Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: монография / Другов Ю.С., Родин А.А. – М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2007.
2. Околелова А.А., Рахимова Н.А., Мерзлякова А.С., Авилова В.С., Нгуен Тьен Чунг Определение содержания нефтепродуктов в почвах инструментальными и ИК-спектральными методами/ *Фундаментальные исследования.* // – 2014. – № 5–1. – С. 89-92;
3. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах
4. ПНД Ф 16.1:2.2.21-98 Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости Флюорат-02
5. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы/ Тарасевич Б.Н. – Москва, 2012.