

**СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ
ТВЕРДОФАЗНОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Авторы Лысенкова Е.С.; Ковтунова Е.В.; Кузьмин А.П.
научные руководители канд. хим. наук Калякина О.П.,
канд. хим. наук Калякин С.Н.**

Сибирский федеральный университет

Среди многочисленных вредных веществ антропогенного происхождения, попадающих в окружающую среду, нефтепродуктам (НП) принадлежит одно из первых мест. Работа автотранспорта и предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, газообразные выбросы и сточные воды промышленных предприятий, многочисленные разливы нефти и НП в результате аварий трубопроводов и нефтеналивных судов, аварий и пожаров на нефтехранилищах и нефтеперегонных заводах приводят к загрязнению окружающей среды значительными количествами сырой нефти и продуктов ее переработки. [2]

Определение нефти и нефтепродуктов (НП) в воде осуществляют различными хроматографическими и спектроскопическими методами; суммарное содержание НП определяют гравиметрией. Однако каждый из перечисленных методов не позволяет получить полную картину качественного и количественного состава НП, присутствующих в природных водах, поэтому необходимо применять группу методов [1].

Для идентификации НП успешно используется ИК-спектроскопия. Определение проводится в жидкой фазе после экстракции НП малополярными растворителями, которые, как правило, токсичны. По сравнению с обычной жидкостной экстракцией твердофазная экстракция сокращает время пробоподготовки, уменьшает расход растворителей [5]. Нами предложено определять НП на поверхности сорбента после твердофазной экстракции, используя для детектирования метод ИК-спектроскопии.

Операция сорбционного концентрирования позволяет добиться заданной чувствительности, а получение пригодной для измерения аналитической формы концентрата на поверхности сорбента повышает экспрессность и экономичность соответствующих методик.

Цель работы – выбор условий сорбционного концентрирования НП с использованием твердотельного чувствительного элемента (ТЧЭ) для дальнейшего детектирования методом ИК-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Выбор оптимального материала для ТЧЭ.
2. Выбор условий сорбции НП на поверхности ТЧЭ.
3. Исследование мешающего влияния различных компонентов анализируемых водных систем на определение НП методом твердофазной ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Исходный раствор нефтепродуктов (10 г/л) готовили следующим образом: в колбу вместимостью 50 мл помещали 0,5 г дибутилфталата и доводили до метки ацетоном. Для построения градуировочного графика готовили эмульсии с концентрациями 2; 4; 8; 16; 24; 32; 36; 38; 40 мг/л. Для этого в колбу на 100 мл помещали 5 г соли, в которую

дозатором вносили 20; 40; 80; 160; 240; 320; 360; 380; 400 мкл исходного раствора соответственно и доводили до метки дистиллированной водой.

При выборе материала для ТЧЭ использовали полипропиленовую, полиэтиленовую, фторопластовую, полиуретановую пленки и поликарбонат. Из них вырезали полоски размером 35x35 мм, промывали ацетоном и просушивали при комнатной температуре. Далее ТЧЭ помещали в ИК-спектрометр «Nicolet 380» (ЦКП СФУ) и проводили измерения спектров пропускания в диапазоне частот 500– 4000 см^{-1} .

Обсуждение результатов эксперимента

Установлено, что полиэтилен, фторопласт, полиуретан волокнистый и поликарбонат имеют полное светопоглощение в области 650 – 900 см^{-1} , обусловленное валентными колебаниями -СН- групп ароматических связей. Для определения НП в воде в качестве ТЧЭ рекомендован полипропилен (рисунок 1), так как он имеет высокое светопропускание в этой области и удовлетворяет всем требованиям к сорбентам, которые используются в твердофазной ИК-спектроскопии.

В дальнейшем для изготовления ТЧЭ использовали полипропиленовую пленку, из которой вырезали диски диаметром 16 мм. При использовании прямоугольных матриц более интенсивная сорбция НП наблюдается в углах ТЧЭ, что приводит к снижению аналитического сигнала и уменьшению воспроизводимости.

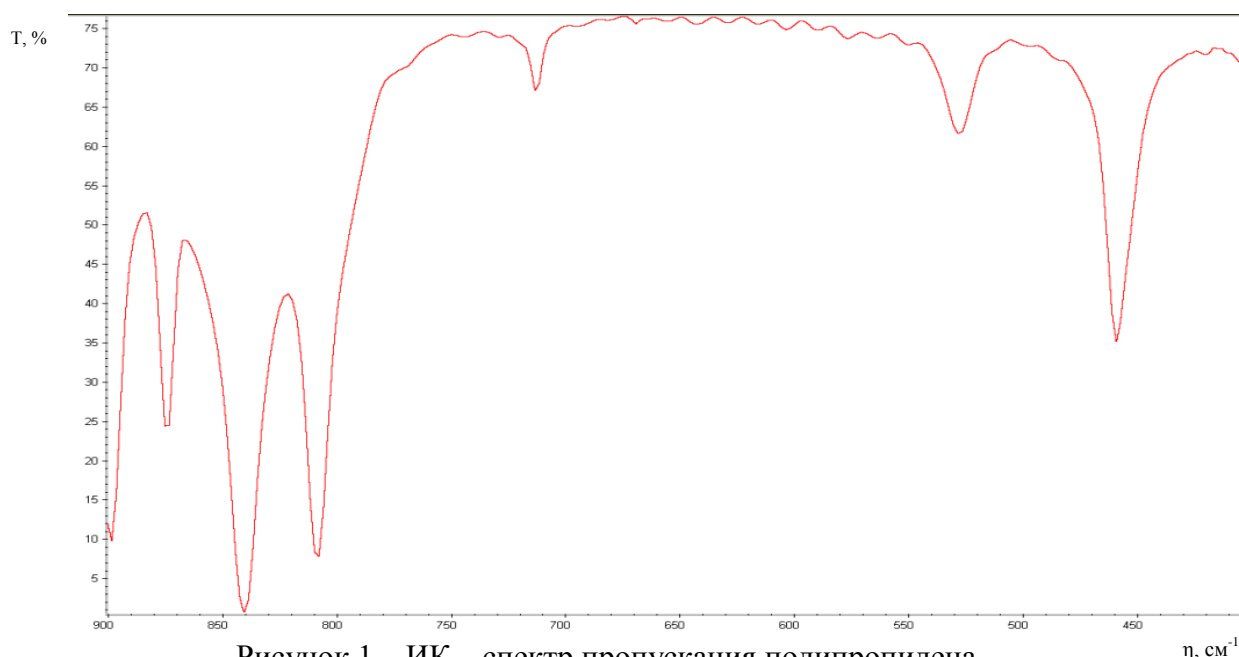


Рисунок 1 – ИК – спектр пропускания полипропилена

За аналитический сигнал принимали высоту пика в ИК-спектре ТЧЭ, измеренную при частоте 742 см^{-1} . (пик характеристических частот аренов). Определения проводили в двух параллелях.

Полноту извлечения НП из эмульсии определяли по зависимости аналитического сигнала от времени сорбции (рисунок 3). Исследования показали, что сорбционное равновесие в системе «адсорбент-адсорбат» устанавливается в течение 30 минут.

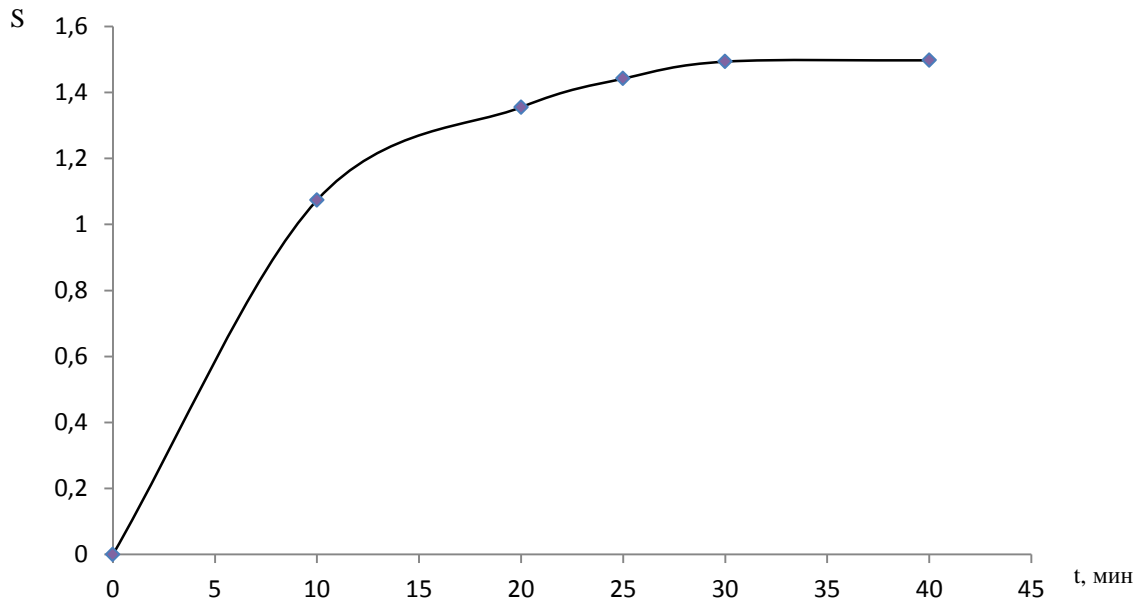


Рисунок 2 – Изучение влияния времени сорбции на величину аналитического сигнала

Чтобы построить градуировочную зависимость, находили среднее значение аналитического сигнала для каждой концентрации. Градуировочный график для определения НП в воде приведен на рисунке 2.

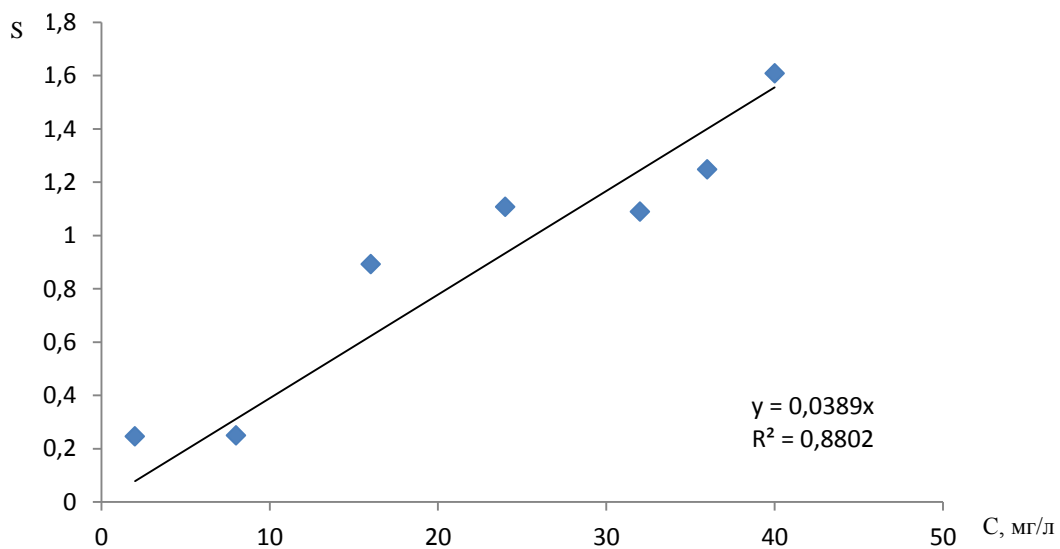


Рисунок 3 – Градуировочный график для определения НП в воде методом твердофазной ИК-спектроскопии

Некоторые метрологические характеристики предложенного подхода и сравнение со стандартной методикой приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение некоторых характеристик разработанной и стандартной методик

Характеристика	Методика	
	ГОСТ Р 51797-2001	Твердофазная ИК-спектроскопия
Диапазон измеряемых концентраций, мг/м ³	0,05 - 50	1 - 40
Время анализа	> 60 мин	30 мин
Коэффициент корреляции	-	0,9759

Таким образом, разработанный подход отличается от стандартной методики экспрессностью, отсутствием токсичных растворителей, уступает в чувствительности. Может быть рекомендован для определения НП в сточных водах.

Заключение

Предложен вариант определения НП в воде, заключающийся в концентрировании НП из воды твердофазной экстракцией с применением в качестве сорбента полипропиленовой пленки и детектировании на поверхности сорбента методом ИК-спектроскопии.

Градуировочный график для определения НП в воде методом твердофазной ИК-спектроскопии, построенный в координатах высота пика в ИК – спектре на частоте 742 см⁻¹ – концентрация НП в воде, в мг/л линеен в диапазоне 1 – 40 мг/л (10 – 400 ПДК).

Для увеличения чувствительности и воспроизводимости методики рекомендуется использовать в качестве аналитического сигнала сумму площадей пиков в ИК-спектре на основных характеристических частотах.

Список использованных источников

1. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов. – URL:<http://vsegost.com/Catalog/67/6787.shtml> (Дата обращения 20.12.2013).
2. Другов, Ю.С. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов/ Ю.С. Другов, А.А. Родин. – Бином. Лаборатория знаний, 2007. – 272 с.
3. Ильичев, И.С. Основы физико-химического анализа продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза: электронный учебно-методический комплекс/ И.С. Ильичев, М.А. Лазарев, А.А. Щепалов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 163 с.
4. Леоненко, И.И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор)/ И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов// Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5, № 2. – С. 58 – 72.
5. Проблемы техносферной безопасности-2012: материалы международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, Москва, 10 апреля 2012г. – М.: Академия ГПС МЧС России, 2012. – С. 206 – 208.