

УДК 504.064.36:574(045)

Применение метода ИК–спектрофотометрии и флуориметрического метода для проведения мониторинга водных объектов на наличие нефтепродуктов в филиале ОАО «Группа Илим» (г. Коряжма)

Слесаренко Г.Э.

Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина

Котласский ЦБК (филиал ОАО «Группа ИЛИМ» в г. Коряжма) производит забор, и сбрасывает стоковые воды в реку Вычегда, которая питает реку Северная Двина - основную речную систему Севера России. Поэтому так важно вести мониторинг водных объектов вблизи этого крупного промышленного предприятия. Среди сбрасываемых веществ присутствуют нефтепродукты. Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих природные воды.

Основными методами контроля нефтепродуктов являются – гравиметрический, газохроматографический, флуориметрический и ИК-спектрофотометрический. Для мониторинга загрязнения водной среды нефтепродуктами в данном исследовании применен флуориметрический метод и метод ИК- спектофотометрии. Флуориметрический метод измерения массовой концентрации нефтепродуктов, основанный на их экстракции гексаном из пробы воды и измерении интенсивности флуоресценции экстракта на анализаторе жидкости «Флюорат®–02–2М» производства группы компаний «Льюэкс».

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства материалы и растворы: весы лабораторные, пипетки с одной отметкой 2-го класса, пипетки градуированные 2-го класса, колбы мерные 2-50-2, 2-25-2, цилиндры мерные 2-го класса точности, государственный стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане, вода дистиллированная, гексан, 3 % кислота соляная, 5% натрия гидроксид.

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: отбор проб, градуировка анализатора жидкости «Флюорат®–02–2М» и контроль чистоты гексана.

Отбор проб воды производится в предварительно подготовленную и высушенную стеклянную посуду. Перед использованием посуду для отбора проб проверяют на чистоту. Объем отбираемой пробы 100 см³. Анализ необходимо выполнить в течение трех часов после отбора проб, либо провести экстракцию нефтепродуктов. Гексановый экстракт проб может храниться в течение одной недели в колбе

Метод ИК-спектрофотометрии был выбран по следующим причинам. Данный метод позволяет делать эффективную оценку нефтяного загрязнения, осуществлять

непосредственный мониторинг загрязнений нефтяными углеводородами без потери каких-либо фракций и гарантирует достоверность, воспроизводимость и точность результатов измерений.

Определение содержания нефтепродуктов по этому методу основано на выделении нефтяных компонентов экстракцией четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении углеводородов от соединений других классов в колонке с оксидом алюминия и количественном их определении по интенсивности поглощения С-Н связей метиленовых (-CH₂-) и метильных (-CH₃-) групп в инфракрасной области спектра (2930 ± 70) см⁻¹ на анализаторе нефтепродуктов «АН – 2».

При выполнении измерений массовой концентрации нефтепродуктов используют следующие средства измерений, вспомогательные устройства материалы и растворы: весы лабораторные, печь муфельная, сушильный шкаф, государственный стандартный образец содержания нефтепродуктов в четыреххлористом углероде, оксид алюминия для хроматографии, углерод четыреххлористый, кислота серная, натрий сернокислый - безводный, кислота азотная, калий двуххромовокислый, бензол, цетан, изооктан, вода дистиллированная, во-локно стеклянное.

Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды, отбор проб, подготовка реактивов и вспомогательных растворов, приготовление градуировочных растворов, установление и контроль градуировочной характеристики, подготовка хроматографической колонки.

Особое внимание следует обратить проверке четыреххлористого углерода на чистоту и подготовку хроматографической колонки. Проверка четыреххлористого углерода на чистоту заключается в проверке спектральной чистоты каждой партии четыреххлористого углерода в соответствии с руководством по эксплуатации анализатора нефтепродуктов, выставив нулевое показание по пустой кювете; после того - заливают в кювету четыреххлористый углерод.

Подготовка хроматографической колонки заключается в следующем: в нижнюю часть колонки помещают слой стекловолкна. В колонку засыпают 6 г оксида алюминия и вновь помещают слой стекловолкна. Оксид алюминия в колонке используется однократно.

Отбор проб воды производится в соответствии с требованиями «ГОСТ 31861 – 2012. Вода: общие требования к отбору проб» . Экстракцию нефтепродуктов из воды проводят в день отбора пробы. При невозможности проведения экстракции в течении этого срока пробу консервируют добавлением смеси серной кислоты и четыреххлористого углерода.

Пробы отбираются на р. Вычегда в семи точках. Точка 1 – насосная середина, точка 2 – 36,3 км до устья, точка 3 – выпуск № 5, точка 4 – 0,5 км ниже выпуска № 5, точка 5 – выпуск № 4, точка 6 – 0,5 км ниже выпуска № 4, точка 7 – Сольвычегодск – середина (рис. 1).



Рисунок 1. Карта-схема точек отбора проб.

Выполнение измерения для флуориметрического метода: Пробу воды переносят в делительную воронку вместимостью 250 см³. При помощи пипетки отбирают 10 см³ гексана и ополаскивают им сосуд, в котором находилась проба. Гексан помещают в делительную воронку. Смесь экстрагируют, интенсивно встряхивая 1 мин, в случае опасности образования при экстракции устойчивой эмульсии аккуратно перемешивают в течение 3 минут. Отстаивают до появления прозрачного верхнего слоя, который отделяют, переносят в кювету и измеряют массовую концентрацию нефтепродуктов на анализаторе жидкости «Флюорат®-02-2М». Одновременно фиксируют пропускание раствора, которое наряду с измерением массовой концентрации выводится на дисплей анализатора (табл. 1).

Таблица 1. Концентрация нефтепродуктов в точках сбора, мг/дм³

Дата	Точки						
	1	2	3	4	5	6	7
01.06.2016	0,047	0,040	0,031	0,035	0,042	0,045	0,043
01.07.2016	0,048	0,038	0,039	0,035	0,048	0,046	0,041
01.08.2016	0,047	0,036	0,040	0,036	0,046	0,045	0,040

После проведения измерения и получения результата, результат *сравнивают с ПДК*:

1. ПДК для сточных вод должна быть не больше 0,09 мг/л;
2. ПДК для питьевой воды должна быть не больше 0,07 мг/л;
3. ПДК для рыбохозяйственных территорий не должна быть выше 0,05 мг/л.

Выполнение измерения для метода ИК – спектрофотометрии : В сосуд с пробой воды приливают разбавленную серную кислоту из расчета 2 см³ кислоты на 100 см³ пробы и переносят пробу в экстрактор. Если проба воды была предварительно законсервирована, серную кислоту не добавляют. Сосуд, в котором находилась проба, ополаскивают 10 см³ четыреххлористого углерода (CCl₄) и добавляют этот растворитель в экстрактор. Прибавляют еще 20 см³ CCl₄ в экстрактор и включают экстрактор на 4 минуты, отстаивают эмульсию в течение 10 минут. После расслоения эмульсии нижний слой сливают в цилиндр вместимостью 100 см³. Экстракт сушат безводным сульфатом натрия в течении 30 минут до его осветления, после чего экстракт осторожно декантируют в цилиндр вместимостью 50 см³.

Переливают из экстрактора анализируемую воду в мерный цилиндр или мензурку соответствующей вместимости и фиксируют объем воды. В подготовленную колонку наливают 8 см³ четыреххлористого углерода для смачивания. Как только четыреххлористый углерод впитается в оксид алюминия, выливают экстракт тремя порциями приблизительно по 10 см³. Необходимо следить, чтобы уровень жидкости не опускался ниже слоя оксида алюминия. После прохождения пробы в колонку вливают дополнительно 5 см³ четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки цилиндра. Элюат собирают в цилиндр вместимостью 50 см³, причем первые 4 см³ элюата отбрасывают. Измеряют объем элюата. Элюат заливают в кювету и устанавливают на прибор.

Обработка результатов измерений [3]. Массовую концентрацию нефтепродуктов, X (мг/дм³) вычисляют по формуле (таблица 2):

$$X=(C_{изм} \cdot V \cdot K) : V, \text{ мг/ дм}^3,$$

где C_{изм} – содержание нефтепродуктов в элюате, измеренное на приборе (мг/дм³), V – объем элюата, дм, K – коэффициент разбавления элюата, V – объем пробы воды, взятой для определения, дм³.

Таблица 2. Концентрация нефтепродуктов в точках сбора, мг/дм³

Дата	Точки						
	1	2	3	4	5	6	7
01.06.2016	0,045	0,051	0,034	0,035	0,047	0,047	0,047
01.07.2016	0,043	0,043	0,045	0,031	0,045	0,041	0,039
01.08.2016	0,049	0,039	0,039	0,038	0,045	0,044	0,042

После проведения измерения и получения результата, результат сравнивают с ПДК:

1. ПДК для сточных вод должна быть не больше 0,09 мг/л .
2. ПДК для питьевой воды должна быть не больше 0,07 мг/л.
3. ПДК для рыбохозяйственных территорий не должна быть выше 0,05 мг/л.

Как видно из приведенных выше данных, концентрация нефтепродуктов в отобранных пробах не превышает ПДК. Выбросы сократились относительно недавно, примерно 5-6 лет назад, когда полностью заменили очистные сооружения, поставили новые системы очистки и современные фильтры. До этого момента выброс вредных веществ превышал допустимые ПДК в 7-8 раз. Несомненно, что влияние ЦБК на поверхностные воды, несмотря на современные системы очистки, присутствует. Как видно из таблицы 1, превышения ПДК нет, но есть значения практически подходящие к границе ПДК. Это обусловлено тем, что в точках забора проб на реки Вычегда находится лодочная станция, лодками которой пользуется предприятие. Лодки устаревшие и не подлежат ремонту, у них всегда происходит утечка топлива и машинного масла в реку. Требуется замена старых лодок на новые.

Список литературы

1. ГОСТ 31861 – 2012. Вода: общие требования к отбору проб. – Введ. с 01.01.2014. – Москва: Стандартинформ, 2013.
2. Методы оптической спектроскопии/О.А. Федорова, И.И. Кулакова, Ю.А. Сотникова, М.П. Жиленко, Ю.А. Крутяков, А.Ю. Оленин, Э.В. Рахманов, А.В. Сафронихин, А.В. Хорошутин. – М., 2015.- 117 с.
3. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и очищенных сточных водах методом ИК-спектрофотометрии. - Москва, 2012.
- 4.Гладилович Д.Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах. / Д.Б. Гладилович//Партнеры и конкуренты. – 2001. – № 12. – С. 11-15.
5. МУК 4.1.1262-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования.- Введ. с 01.09.2003 взамен МУК 4.1.057 – 4.1.081-96. – Москва, 2003.