

**Возможность одновременного осуществления экстракции и очистки экстрактов в хроматографической колонке при определении нефтепродуктов в почве**

**Симонова А.О.**

**научный руководитель канд. техн. наук Мызников М.О.**

**ОАО «Транссибнефть»**

**Омский государственный технический университет**

Определение нефтепродуктов в почве основано на экстракции нефтепродуктов из почвы четыреххлористым углеводородом, очистки элюатов на окиси алюминия в хроматографической колонке и количественном определении нефтепродуктов по интенсивности поглощения в ИК-области спектра. (ИК-спектрометрический метод).

Аналитическая лаборатория ОАО «Транссибнефть» аккредитована на определение нефтепродуктов в почве по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии».

В связи с возможностью применения упрощенной методики определения нефтепродуктов в почве, возникла идея выполнения данной работы, основной целью которой является:

Оценка возможности применения одновременно экстракции нефтепродуктов и их отделения от органических соединений других классов в хроматографической колонке из почвы.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Провести серию анализов для определения нефтепродуктов в почве по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 и по упрощенной методике и сравнить полученные результаты.
2. Оценить возможность применения экстракции нефтепродуктов и очистки экстрактов одновременно в хроматографической колонке.
3. Оценить эффективность проведения анализа по упрощенной методике по сравнению с ПНД Ф 16.1:2.2.22-98.

Испытания проводились с реальными рабочими пробами с концентрациями в диапазоне от 50 до 1000 мг/кг.

Выполнение анализа по аккредитованной методике ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии:

1. проведение экстракции нефтепродуктов из почвы;
2. подготовка хроматографической колонки;
3. хроматографическое отделение нефтепродуктов от органических соединений других классов;
4. измерение массовой доли нефтепродуктов в полученном элюате на приборе концентратомере КН-2.

Выполнение измерений нефтепродуктов в почве по методике «ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов» из РД 39-0147096-015-90 «Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома»:

1. одновременное выполнение экстракции нефтепродуктов и очистки экстрактов в хроматографической колонке;
2. измерение массовой доли нефтепродуктов в полученном элюате на приборе концентратомере КН-2.

Согласно методики ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов по РД 39-0147098-015-90 «Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома» процедуру встряхивания проб 3 часа, каждый раз с новыми порциями четыреххлористого углерода, упускают и сразу одновременно осуществляют экстракцию нефтепродуктов из почвы и очистку элюата от примесей полярных углеводородов в хроматографической колонке.

Предлагаемая методика определения нефтепродуктов в почве (упрощенная) более проста в исполнении, менее материально- и энергоемка, менее продолжительна по времени. Для определения нефтепродуктов по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии» требуется порядка 4 -5 часов, а по упрощенной методике РД 39-0147096-015-90 «Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома» необходимо 2 часа.

Таким образом, при выполнении годового объема испытаний по упрощенной методике по сравнению с ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 затраты рабочего времени лаборантов сокращаются, расход растворителя ( $CCl_4$ ) снижается; потери экстракта при фильтровании уменьшаются (одновременно осуществляют экстракцию и очистку в хроматографической колонке).

Результат определения содержания нефтепродуктов в почве  $X_{изм}$  (мг/кг) рассчитывают по формуле (1):

$$X_{изм} = \frac{C_{изм} \cdot V \cdot V_2 \cdot V_{элюат}}{M \cdot V_1 \cdot V_{ал}}, \quad (1)$$

где:

$C_{изм}$  - показания прибора, мг/куб. дм;

$M$  – масса навески образца для анализа, кг;

$V$  – суммарный объем экстракта, куб. дм;

$V_1$  – объем экстракта, взятый для разбавления, куб. дм;

$V_2$  – объем экстракта, полученный после разбавления, куб. дм;

$V_{ал}$  - объем аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, куб. дм;

$V_{элюат}$  - объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, куб. дм.

Сопоставление результатов, полученных с применением ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 и с применением РД 39-0147096-015-90 представлено в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний рабочих проб почвы с применением ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 и предлагаемой методики РД 39-0147096-015-90

№ п/п	Результат измерений по ПНД Ф 16.1:2.2.22-98	Результат измерений по РД 39-0147096-015-90	Расхождение между результатами измерений	Абсолютное расхождение между результатами измерений	Относительное расхождение между результатами измерений
	$X_1$ , мг/кг	$X_2$ , мг/кг	$X_1 - X_2$ , мг/кг	$D_{абс} =  X_1 - X_2 $ мг/кг	$D_{отн} = (100 * D_{абс}) / X_1$ % отн.
1	58	44	14	14	24
2	62	56	6	6	10
3	115	124	-9	9	8
4	135	145	-10	10	7
5	255	218	37	37	15
6	234	263	-29	29	12
7	460	485	-25	25	5
8	324	318	6	6	2
9	738	653	85	85	12
10	634	585	49	49	8

Графическое сопоставление результатов, полученных с применением ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 и с применением РД 39-0147096-015-90 представлено на рис.1.

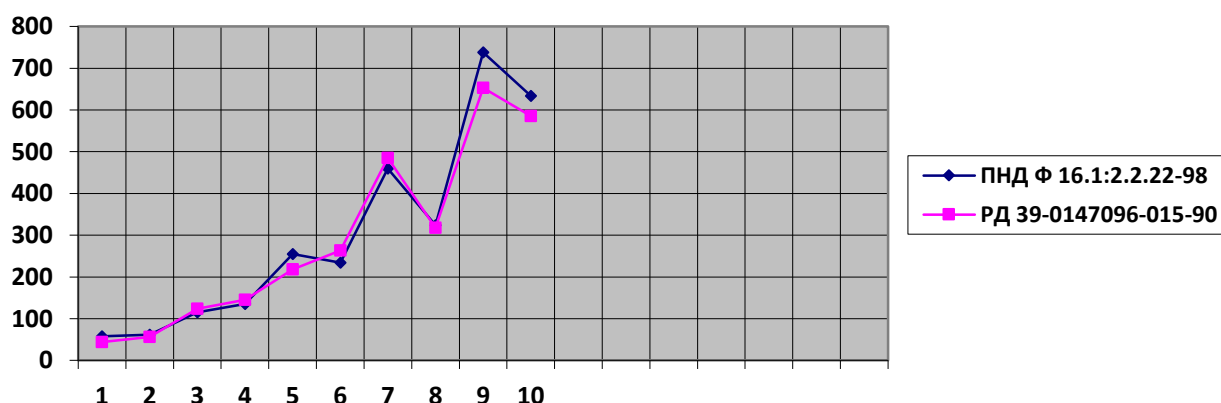


Рис.1 - Графическое сопоставление результатов измерений

Для подтверждения полученных результатов испытаний по предлагаемой методике выполнили внутрилабораторный контроль процедуры анализа с использованием метода добавок:

- образцами для контроля являются реальные пробы почв;
- добавку нефтепродуктов вносят путем смешивания проб нефтепродуктов в четыреххлористом углероде;
- для контроля использовался государственный образец состава раствора нефтепродуктов в четыреххлористом углероде - ГСО 7248-96.

Результат контрольной процедуры  $K_k$  рассчитывают по формуле (2):

$$K_k = X'' - X - C_d \quad (2)$$

где  $X'$ ,  $X$ ,  $C_d$  – соответственно результат измерения с добавкой, результат измерения без добавки, содержание добавки в почве.

Норматив контроля  $K$  рассчитывают по формуле (3):

$$K = \sqrt{\Delta_{Л,Х}^2} + \sqrt{\Delta_{Л,Х}^2} \quad (3)$$

где  $\pm\Delta_{Л,Х}(\pm\Delta_{Л,Х})$  - значение характеристики погрешности результатов анализа, соответствующее содержанию компонента в пробе с добавкой (рабочей пробе).

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (4)$$

Результаты внутрилабораторного контроля представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты испытаний рабочих проб почвы предлагаемой методики РД 39-0147096-015-90 с использованием метода добавок для контроля

Результат измерения с добавкой, мг/кг	Результат измерения без добавки, мг/кг	Содержание добавки в почве, мг/кг	Результат контрольной процедуры $K_k$	Норматив контроля $K$	Заключение о выполнении условия, $K_k \leq K$
65	44	50	29	45	удовл.
85	56	50	21	46	удовл.
218	124	80	14	63	удовл.
268	145	80	43	71	удовл.
333	218	150	35	82	удовл.
369	263	150	44	89	удовл.
642	485	150	7	141	удовл.
455	318	150	13	105	удовл.
905	653	150	102	195	удовл.
656	585	150	79	144	удовл.

Полученные результаты по предлагаемой методике РД 39-0147096-015-90 удовлетворяют условию  $K_k \leq K$  во всех случаях.

Предлагаемая методика «ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов» из РД 39-0147096-015-90 «Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома» позволяет:

- снизить трудозатраты при эколого-аналитическом контроле без ущерба для его качества, т.е. совершенствование технологии проведения анализа по РД 39-0147096-015-90 затраты рабочего времени лаборанта химического анализа сокращаются в 2,5 раза;
- повысить оперативность получения необходимой информации о содержании нефтепродуктов в почве объектов ОАО «Транссибнефть»;
- за счет экономии трудозатрат (экономический эффект составит до 85500 руб. за счет роста показателя производительности труда лаборанта химического анализа) увеличить, при необходимости, число определений содержания нефтепродуктов в почве с целью оценки возможных последствий загрязнения почв во времени и разработка мероприятий по их предотвращению или уменьшению.

Предлагаемая методика «ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов» из РД 39-0147096-015-90 «Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома» не предполагает дооснащение лаборатории дополнительными техническими средствами.

Следующий шаг – это возможность подачи заявки на комплекс работ по аттестации предлагаемой методики в Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и дальнейшее включение ее в область аккредитации аналитической ОАО «Транссибнефть». Это позволит получать значения параметров в одном производственном цикле и с меньшими материальными и трудовыми затратами без снижения точности результатов по сравнению с аккредитованной методикой ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии».

Список используемой литературы:

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во МГУ, 1972.
2. Добровольский Г.В., Орлов Д.С., Гришина Л.А. Принципы и задачи почвенного мониторинга// Почвоведение, № 11, 1983.
3. Захаров С.А. Курс почвоведения. – М-Л.: Госиздат, 1927.
4. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в минеральных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИК- спектрометрии.
5. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома.
6. РМГ 76-2004. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.