

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

ДОПУЩЕНО К ЗАЩИТЕ В  
ГЭК  
И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ  
и.о. заведующего кафедрой  
канд. тех. наук, доцент

 Г.Н. Шигабаева

«06» июля 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ  
СПЕКТРАЛЬНЫМИ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ В МОДЕЛЬНО-  
ЗАГРЯЗЕННЫХ ПОЧВАХ

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
Студент 2 курса  
очной формы обучения



Коваль  
Никита  
Сергеевич

Научный руководитель  
канд. хим. наук



Знаменщиков  
Александр  
Николаевич

Рецензент  
канд. физ.-мат. наук



Кудрявцев  
Александр  
Алексеевич

Тюмень, 2017

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	7
1.1 Углеводороды нефти .....	7
1.2 Групповой состав нефти .....	8
1.3 Распределение нефтяных углеводородов в почве .....	12
1.4 Трансформация нефтяных углеводородов в почве. ....	14
1.5 Методы определения группового состава и общего содержания нефтепродуктов.....	16
1.6 Метрологическая обработка результатов анализа .....	22
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	30
2.1 Объекты исследования и реактивы.....	30
2.2 Методы исследования .....	32
2.3 Методы обработки данных .....	34
2.4 Методологические основы определения общего содержания нефтепродуктов.....	35
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ .....	38
3.1 Исследование модельных систем <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
3.2. Оценка метрологических характеристик метода пересчета <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
3.3. Оценка правильности определения нефтепродуктов спектральными методами, по сравнению с гравиметрическими <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	39

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	41
Приложение 1 .....	46

### **Список сокращенных наименований**

- ГОСТ – государственный стандарт;  
ГСО – государственный стандартный образец;  
ИК – инфракрасный (-ая);  
КС-6 – шестикомпонентная калибровочная смесь углеводородов;  
МУК – методические указания для контроля;  
НП – нефтепродукты;  
ПАУ – полициклические ароматические углеводороды;  
ПНД Ф – природоохранный нормативный документ федеральный;  
РД – руководящий документ;  
СО – стандартный образец;  
УВ – углеводороды;  
УФ – ультрафиолетовый (-ая);  
ЧХУ – четыреххлористый углерод;  
 $\lambda_{\text{возб}}$  – длина волны возбуждения;  
 $\lambda_{\text{рег}}$  – длина волны регистрации;

## ВВЕДЕНИЕ

Аналитическое определение общего содержания нефтепродуктов в почвенном покрове является актуальной проблемой для оценки состояния окружающей среды. В Тюменской области, из-за сосредоточения нефтяных месторождений, показатель «нефтепродукты» в почве входит в качестве базового критерия при оценке почвенного загрязнения. Результаты данного анализа используются в контроле уровня загрязнения, уровня фонового загрязнения, для периодического мониторинга и т.д.

На сегодняшний день, в России, в сфере экологического мониторинга и контроля загрязнений популярны 3 метода измерения содержания нефтепродуктов в почве: ИК-спектрометрия (ПНД Ф 16.1:2.2.22-98), флуориметрия (ПНД Ф 16.1:2.21-2012) и гравиметрия (ПНД Ф 16.1.41-04). Во всех трех методах, под термином «нефтепродукты», понимают углеводороды, растворимые в неполярном растворителе (гексане, ЧХУ) и не сорбирующиеся на хроматографической колонке с оксидом алюминия. Метод ИК-спектрометрии, чувствителен и селективен к алкильным фрагментам, а метод флуориметрии чувствителен и селективен к арильным фрагментам нефтепродуктов. Метод гравиметрии не обладает селективностью к определенным группам нефтепродуктов, и из-за этого имеет достаточно высокую погрешность (40%) [1].

Лабораторная практика показывает, что результаты, полученные по представленным выше аттестованным методикам, очень часто имеют значительные расхождения. Это подтверждает использование различных образцов для контроля содержания нефтепродуктов в почве при проведении межлабораторных сличительных испытаний. К примеру, ГСО 8678-2005 рекомендован и используется только для ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов. Флуориметрический метод систематически занижал результаты при использовании данного образца. Это связано с тем, что в основе

каждого метода анализа лежит калибровка по образцу с постоянным составом, в то время как у реальных проб состав может значительно варьироваться. Сочетание данных факторов приводит к значительным отличиям в содержании нефтепродуктов в одной и той же пробе при анализе различными методами. Это серьезная аналитическая проблема, имеющая как научный, так и практический интерес в ее решении.

В работе [2] был предложен новый подход в анализе нефтепродуктов. Данный метод заключается в пересчете результатов анализа одной и той же пробы методами ИК-спектроскопии и флуориметрии, на основании использования единого образца для калибровки приборов. Метод пересчета хорошо зарекомендовал себя, поскольку одновременно учитывает содержания основных углеводородных фракций нефтяного загрязнения (алифатическую и ароматическую). Однако, данный метод измерения содержания нефтепродуктов не был изучен на почвенном покрове, который сильно отличается от водных экосистем. Перенос и адаптация данного метода на почвенный покров является перспективным направлением решения задачи правильного определения содержания нефтепродуктов.

**Целью работы** является исследование структурно-группового состава и общего содержания нефтепродуктов в модельно-загрязненных песчаных почвах.

**Задачами** исследования являются:

- 1) Приготовление модельных образцов почв загрязнённых разными нефтями, содержащих одно и тоже количество нефтепродуктов.
- 2) Выполнение измерений содержания нефтепродуктов в почве, тремя методами анализа, в соответствии с аттестованными методиками.
- 3) Проведение анализа и метрологической обработки результатов исследования.

4) Вычисление ожидаемых метрологических характеристик метода пересчета, на основании полученных данных, и дать характеристику методу пересчета о пригодности в анализе почвенного покрова.

# ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Углеводороды нефти

Нефть – это сложная смесь углеводородов, с содержанием различных примесей, таких как растворенных газообразных углеводородов, серы и сернистых органических соединений, кислород и азот производных органических соединений, тяжелых металлов и других неорганических примесей.

Основными элементами, входящими в состав нефти, является углерод (82-87%) и водород (12-13%) [3].

В начальном этапе нефтяной промышленности нефти делили по плотности. К легким нефтям относили нефти с  $\rho_{15}^{15} < 0.828$  г/см<sup>3</sup>. К утяжеленным нефтям относили нефти с  $\rho_{15}^{15} = 0.828-0.884$  г/см<sup>3</sup>. К тяжелым нефтям относили нефти с  $\rho_{15}^{15} > 0.884$  г/см<sup>3</sup> [4].

Грозненский нефтяной научно-исследовательский институт предложил классификацию нефтей, в основе которой лежит преимущественное содержание в нефти одного или нескольких групп углеводородов. Всего различают 6 типов нефтей (по содержанию основного компонента): парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафиново-нафтеново-ароматические, нафтеново-ароматические и ароматические [4].

Так же в [5] предложили классифицировать нефти на 4 типа. Тип А1 характеризуется глубиной залегания свыше 1500м и основана на парафиновых и нафтенно-парафиновых углеводородах. Данная нефть содержит 40-60% алканов, а соотношение изо- и н- алканов 1:6. Нефть типа А2 залегает на глубине 1500-2000м и имеет нафтенно-парафиновые и парафино-нафтенное основание. Алканы изо- строения преобладают над н- алканами. Нефть типа Б2 залегает на глубине 1000-1500м, имеет парафино-нафтенное и нафтенно-парафиновое основание. Содержит 60-75% циклоалканов. Алканы преимущественно разветвленные. Нефть типа Б1 залегает на глубине 500-1000м

и имеет в качестве основания бициклические производные. Практически полностью отсутствуют н- и изо- алканы, а их общее содержание составляет 10-15%. Более подробно данная классификация представлена в таблице 1 [5].

Таблица 1

Классификация нефтей по [5]

Углеводороды (процентное содержание)	Тип нефти			
	A1	A2	B2	B1
Алканы	15-60(25-50)	10-30(25-50)	5-30(10-25)	4-10(6-10)
нормальные	5-25(8-12)	0,55-5(1-3)	0,5	-
изопреноидные	0,05-6,0(0,5-3)	1-6(1,5-3)	0,5-6(0,2-3)	-
Циклоалканы	15-45(20-40)	20-60(35-55)	20-70(35-55)	20-70(50-65)
Ароматические	10-70(20-40)	15-70(20-40)	20-80(20-45)	25-80(25-50)

Примечание: В скобках указаны наиболее часто встречающиеся значения.

## 1.2 Групповой состав нефти

**Алканы** являются основной частью углеводородов нефти. Обычно содержание данных углеводородов колеблется от 20 до 50%. В высокопарафинистых нефтях достигает вплоть до 60% и более. В малопарафинистых нефтях их содержание может упасть до 1-2%. В нефтях типа парафиново-нафтеновые, основная масса алканов находится в низкокипящей фракции (до 300°C) [3].

Алканы представлены изомерами нормального и разветвлённого строения (в зависимости от типа нефти). В нефтях глубокого превращения алканы нормального строения составляют основную массу. Затем следуют алканы, замещенные метильной группой в положение 2. После следуют алканы замещенные метильной группой в положение 3. Двухзамещенные алканы, при одном атоме углерода, не имеет особого распространения. В небольших количествах наблюдаются алканы с длинной боковой цепью [4].



На сегодняшний момент из нефти и горючих газов выделены все алканы нормального строения, начиная от метана и заканчивая тротриаконтаном ( $C_{33}H_{68}$ ) включительно. Объемное содержание данных алканов начинается от 1,8 для  $C_6$  и возрастает до 2,3 для  $C_7$ , а затем снижается до 0,09% для  $C_{33}$  [6].

В настоящее время выделяют 3 типа бензиновых фракций нефти. Состав всех бензинов парафинистых нефтей типа А1 примерно одинаков, а соотношение нормальных и разветвлённых изомеров не значительно. В бензинах нефтей типа А2 значительно ниже содержание нормальных алканов, а состав изоалканов примерно такой же, что и в бензинах типа А1. В бензинах нефтей типа Б наблюдается ненормальное распределение углеводородов. Среди алканов наблюдается высокие концентрации гем- и виц- замещенных структур [4].

В алканах ряда  $C_9$  обнаружено достаточно высокая концентрация углеводородов: 2,3- и 2,6-диметилгептанов. Магеррамов и Ахметова предполагают, что данные углеводороды принадлежат к соединениям реликтового типа [4].

Основная масса изопреноидных углеводородов составляет 2-3%. При этом около 1/3 данных углеводородов приходится на пристан и фитан [6]. По мнению Рябова, источником образования изопреноидов в нефтях является неопредельный алифатический спирт фитол, который содержится в хлорофилле растений [3]. Механизм образования фитана заключается в отщеплении гидроксильной группы и последующим насыщением водородом кратной связи. Механизм образования пристана заключается в отщеплении одного атома углерода и гидроксильной группы с последующим насыщением остатка молекулы водородом. Значение данных углеводородов, в современной геохимии весьма высока. Изопреноидные алканы позволяют определить генетические связи между нефтями и нефтематеринскими породами. Соотношение пристан/фитан получило наибольшую известность среди изопреноидных углеводородов. В нефтях, образованных из морских отложений,

в восстановительной обстановке, преобладает фитан. Пристан преобладает в нефтях, образованных в континентальных отложениях [5].

Так же, в нефти достаточно высоко содержание твердых алканов. Их принято делить на 2 группы: парафины и церезины, которые отличаются кристаллической структурой, химическими и физическими свойствами. Нефтяные парафины имеют небольшую молекулярную массу (от 300 до 450) и соответственно достаточно низкую температуру плавления. Так же парафины устойчивы к действию окислителей. К данной группе относят углеводороды преимущественно нормального строения. Церезины имеют достаточно высокую молекулярную массу (500-750), из-за которой данные углеводороды концентрируются в гудроне. Высокая молекулярная масса намекает нам о достаточно большом количестве углеродных атомов. Церезины имеют преимущественно изо- строение и достаточно легко поддаются действию окислителей (например, азотной кислотой, на холоде) [5, 7].

В ИК-спектроскопии для валентных колебаний С-Н характерно поглощение в области  $2850-3000\text{ см}^{-1}$ . Так же наблюдается деформационные колебания в области малых частот ( $1350-1470\text{ см}^{-1}$ ). В ультрафиолетовой области, не наблюдаются полосы поглощения для алканов.

**Циклоалканы** содержатся в нефти в количестве 40-70%, а в некоторых нефтях доходит и до 75-80%. Данный тип углеводородов представляет наибольший интерес из-за своей малой изученности. Трудность исследования заключается в сложности их разделения. В нефти содержатся в основном пяти и шестичленные циклоалканы, которые называют нафтены. Следует подразделять нефти на моноциклические и полициклические [4, 5].

Содержание циклопентана достаточно низкое и не значительное и составляет максимум 3%. Содержание циклогексана варьируется от 1 до 18%. Так же в нефтях содержатся большое количество более термодинамически устойчивых нафтенов – метилциклоалканы [4].

По сравнению с алканами, распределение циклоалканов намного однороднее, хотя и здесь имеются более выраженные различия. Достаточно важен вопрос в содержании шести и пятичленных циклоалканов. Данное отношение очень часто используется в геохимических корреляциях. Так же группы данных веществ, по мнению [5], являются предшественниками нефти.

Моноциклические нафтены содержатся в основном во фракциях до 300 °С, которые состоят из бензиновых и керосино-газойливых фракций. Метилпроизводные нафтенов преобладают в бензиновых фракциях. Так же в данной фракции транс-изомеры производных циклопентана и циклогексана преобладают над цис- изомерами [3].

Бициклические нафтены начинают появляться во фракции нефти 130-150°С и содержатся в основном в средней фракции нефти. Их часто подразделяют на углеводороды мостикового, конденсированного сочленённого и изолированного типов строения [5].

Трициклические нафтены содержатся в средних фракциях нефти. Их подразделяют на[5]:

- 1) Углеводороды мостикового типа строения
- 2) Углеводороды с конденсированной системой колец
- 3) Углеводороды смешанного типа строения

Весьма большой интерес представляют циклоалканы тяжелых фракций нефти. Так, например, фракции 450-520 °С вакуумных газойлей содержали высокомолекулярные поликонденсаты [8].

**Арены** достаточно распространены в нефти. Их содержание в нефти составляет примерно 15-20%, а в некоторых случаях достигает до 35% [3].

Все арены, содержащиеся в нефти, можно разделить на 2 большие группы. В первую группу входят алкилароматические углеводороды, в состав которых входит только ароматические кольца и алифатические заместители. Во вторую группу входят соединения смешанного строения. Данные соединения

содержат ароматические и нафтеновые кольца и алифатические заместители [5].

Рябов, так же предлагает делить арены на 3 группы. К 1 группе относятся нефти, плотность которых выше 0,9, а ароматические углеводороды концентрируются в высших фракциях. К 2 группе относятся нефти, с плотностью 0,85-0,9, ароматические углеводороды которых концентрируются в средней фракции. Данные нефти относятся к нафтеновым и нафтено-ароматическим типам. К 3 группе относятся нефти, ароматические углеводороды которых сконцентрированы в легких фракциях (до 300 °С) [3].

В бензиновых фракциях содержатся только монологи бензола и сам бензол. Так же там обнаружены все возможные арены C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> в соотношении 1:3:7:8 соответственно. В фракции 200-350 °С преобладают алкилбензолы, главным образом ди- тризамещенные молекулы. Нафталин встречается редко. Так же в этой фракции выделены монозамещенные алкилбензолы C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>. Во фракциях свыше 350 °С содержатся высшие гомологи бензола и нафталина, диарилалканы, полициклические ароматические углеводороды. Фенантрен, антрацен, хриден, пирен, бензпирен, перилен, в основном, концентрируется в гудроне [3, 6].

Так же идентифицированы моноароматические углеводородные соединения C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> стероидной структуры, которые являются реликтовыми. [4].

### **1.3 Распределение нефтяных углеводородов в почве**

Основным источником поступления нефти и нефтепродуктов в почву является повышенная антропогенная нагрузка [9].

Существуют существенные затруднения в изучении распределения нефтяных углеводородов в почвах. Первое заключается в том, что нефть – сложная многокомпонентная система, которая очень сильно отличается своим составом и свойствами от одного месторождения к другому. Другая сложность заключается в том, что почва тоже сложная многокомпонентная открытая

система, которая изменяется со временем. Таким образом, распределение нефтяных углеводородов в почве зависит от множества факторов, таких как химический и физический состав нефтепродуктов, тип почвы, сорбционная способность, способом поступления нефти в почву, влажности почвы и т.д. [10].

В многочисленных работах, посвященных исследованию распределения нефтяных углеводородов в почве, приходят к выводу о «хроматографическом эффекте» [10, 11]. Данный эффект заключается в том, что углеводороды нефти подвергаются разделению, по мере увеличения глубины поступления в почву. Также отмечено, что смолистые компоненты остаются в поверхностном слое почвы, а низкомолекулярные компоненты нефти поступают в глубокие слои почвы [10]. Были проведены исследования распределения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в почвах Санкт-Петербурга [12]. Легкие ПАУ были обнаружены во всех слоях почвенного покрова, в то время как основная масса тяжелых ПАУ обнаруживалась только в верхних слоях. Так же максимальные концентрации ПАУ обнаруживались только в верхних слоях, а по мере прохождения вглубь почвы, содержание резко уменьшалось, что говорит нам о том, что ПАУ накапливаются преимущественно в верхних слоях почвы.

Достоверно известно, что распределение нефтяных углеводородов зависит от уровня влажности почв. Предельная нефтеемкость и интенсивность вероятного накопления нефти в одних и тех же горизонтах зависит от влажности субстрата. Так, например, при влажности торфяных почв менее 50%, нефтеемкость составляет 1620 г/кг, а при влажности более 85% нефтеемкость уменьшается до 260 г/кг. При влажности тундровых почв менее 50% нефтеемкость составляет 335 г/кг, а при влажности более 85%, уменьшается до 40 г/кг [10].

Нефтепроницаемость почвы обусловлена размерами и формами пор, расположением частиц грунта, наличием и размерами капилляров, трещин,

корневых ходов, гранулометрического состава почвы. При переслаивании грунтов разного состава, миграция нефти резко тормозится, что связано с капиллярными давлениями в слоях [10].

Так же нефтепроницаемость породы зависит от типа почвы [13]. В работе [14] изучена нефтепроницаемость разных типов почв. Было выявлено, что нефтепроницаемость увеличивается в ряду почв: глина > торф > песок (рис. 1). Причем песчаные почвы отливаются от торфяных более, чем в 3 раза, что является следствием различия гранулометрического состава и сорбционной способностью данных почв. Торфяные почвы, в данном случае, выступают как высокоэффективные сорбенты нефтепродуктов. В свою очередь глинистая почва является естественным геохимическим барьером для углеводородов и, как следствие, обладает высокими сорбционными свойствами, практически не пропускающие органические поллютанты [14]. Грунтовые воды так же выполняют роль своеобразного геохимического барьера, который направляет движение нефтепродуктов в почвенно-грунтовый сток.

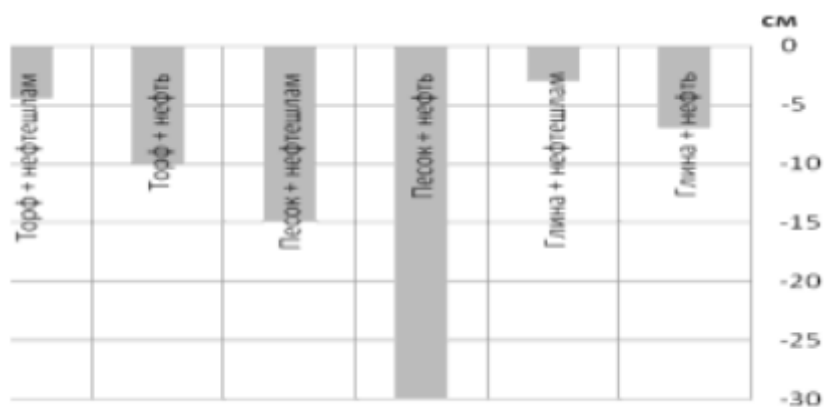


Рис. 1. Глубина проникновения углеводородного загрязнения в различных почвенных субстратах

#### 1.4 Трансформация нефтяных углеводородов в почве.

Процесс трансформации и деструкции нефти и нефтепродуктов весьма сложен, не однороден и зависит от множества факторов, таких как: тип нефти,

химическим составом нефти, тип почвы, гранулометрическим составом почвы, глубиной загрязнения нефтяными углеводородами, условий окружающей среды, влажности почвы, концентрации нефтяных углеводородов и т.д [15].

Условно, процесс трансформации нефтяных углеводородов принято делить на 3 этапа [16]. На первом этапе происходит испарение, вымывание и фотохимическое окисление нефтяных углеводородов. Основная фракция нефти, участвующая в деструкции, является метано-нафтеновой. Согласно работе Водопьянова, степень деструкции нефтяных углеводородов, за счет процессов испарения и фотохимического окисления составляет 20-22% [17]. Алифатические углеводороды подвергаются деструкции по следующему механизму [18]:

1. Происходит образование алкенов, вследствие реакции дегидрирования.
2. Алкены, в свою очередь, окисляются до кислот через окиси, спирты и кетосоединения.
3. Кислоты подвергаются реакциям:
  - 3.1. Часть кислот переходит в алканы через реакцию декарбоксилирования.
  - 3.2. Другая часть кислот окисляется до полифункциональных соединений, склонных к реакции конденсации.
  - 3.3. Третья часть кислот преобразуется в сложные эфиры, через реакцию со спиртами.

Насыщенные карбоновые кислоты образуются из нафтеновых моноциклических углеводородов, которые были окислены до кетонов. Механизм данной реакции заключается в разрыве кольца кетона и образовании карбоновой кислоты. В свою очередь полициклические нафтены подвергаются дегидрированию, окислению и эмпиризации по позициям, возвышающим геомолекулы в структуру стероидов и терпеноидов [18].

Вымывание нефтепродуктов во многом зависит от растворимости данных нефтепродуктов в воде. Так, например, полярные углеводороды, более растворимы в воде и наиболее подвержены вымыванию. Растворимость углеводородов нефти уменьшается в данном ряду: арены, нафтены, алканы.

На втором этапе доля углеводородов заметно падает. Заметное участие принимает процесс биodeградации углеводородов. В данном этапе принимают участие преимущественно ароматические соединения [18]. Механизм биodeградации заключается в поглощении углеводородов микроорганизмами, накопление и последующее ферментативное окисление [19]. В итоге это приводит к увеличению гетероатомных и галогенсодержащих соединений.

Третий этап характеризуется значительным преобладанием смолисто-асфальтеновых веществ. На данном этапе заметно выделяется содержание ПАУ, во главе с бензапереном, который является маркером наступления третьего этапа [18].

Исходя из вышесказанного, конечной точкой трансформации и деструкции нефти является преобразование углеводородов с образованием неуглеводородной структуры с содержанием атомов-галогенов и гетероатомов [18].

### **1.5 Методы определения группового состава и общего содержания нефтепродуктов**

В соответствии с [20] под термином нефтепродукты принято понимать сумму неполярных и малополярных углеводородов (алифатические, ароматические, алициклические), составляющие главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки. На практике, при количественном определении нефтепродуктов, гравиметрическим или флуориметрическим методом, под термином нефтепродукты понимают смесь неполярных и малополярных углеводородов, растворимых в гексане. Поскольку гексан не пригоден для использования в измерениях ИК-



спектрофотометрией, то для данного метода, под термином нефтепродукты понимают смесь неполярных и малополярных углеводородов, растворимых в ЧХУ и не сорбирующихся на колонке с оксидом алюминия [21].

Для определения группового состава спектральными методами, наиболее целесообразно использовать полосы поглощения и люминесценции отдельных классов углеводородов [22]. Так, например, алканы, алкены, алкины и арены будут иметь полосы поглощения в области  $2800-3200\text{ см}^{-1}$ , которые пригодны для определения группового состава нефти [23]. В свою очередь, алкены, алкины и арены имеют полосы поглощения в области  $200-290\text{ нм}$  и полосы люминесценции в области  $240-350\text{ нм}$  [22]. При интегрировании участка спектра в указанной области, возможно аналитическое определение нефтепродуктов с использованием калибровочного стандарта.

На практике, при аналитическом определении нефтепродуктов, нет необходимости в использовании приборов с монохроматорами, которые снимают спектр в указанной области частот. Данный вид прибора подходит преимущественно для исследовательских целей. В аналитических лабораториях, приборы, на основе монохроматоров с фиксированной длиной волны, приобрели широкий интерес. Такие приборы достаточно дешевые, маленькие, и имеют такие же метрологические характеристики, как и исследовательские приборы. Например, приборы, серии КН, от производителя «СибЭкоПрибор», которые используются для определения нефтепродуктов методом ИК спектрометрии, имеют монохроматор в области  $2930\pm 70\text{ см}^{-1}$ , который регистрирует интенсивность полос в данной области [24]. На основе данных о интенсивности полос, при разных концентрациях нефтепродуктов, происходит калибровка прибора. В свою очередь, приборы серии «Флюорат», от компании Люмекс, имеют монохроматор возбуждения, в области от  $200$  до  $900\text{ нм}$  и монохроматор регистрации, в области от  $200$  до  $900\text{ нм}$ , для аналитического определения нефтепродуктов [25].

В аналитических лабораториях, аккредитованных в национальной системе аккредитации «Росаккредитация», требуется проводить анализ только в соответствии с методиками, которые аттестованы метрологическими институтами, в соответствии с федеральным законом об обеспечения единства измерений [26].

На сегодняшний день, наиболее востребованы методики измерения массового содержания нефтепродуктов методами ИК-спектроскопии [27], флуориметрии [28], гравиметрии [1]. Все данные документы аттестованы в соответствии с [29] и внесены в список природоохранных нормативных документов федерального уровня. Однако, существует множество других методик определения массовой концентрации нефти и нефтепродуктов, которые аттестованы в соответствии с [29], но особую популярность на рынке аккредитованных лабораторий не получили. Прежде всего, это связано с тем, что данные методики создавались под узкий круг задач и не вносились в государственные или природоохранные реестры. Другой вопрос состоит в том, что некоторые методики, например, [30], экономически невыгодные из-за высокого расхода дорогостоящих реактивов.

Метод определения массового содержания нефтепродуктов методом ИК спектроскопии основан на экстракции нефтепродуктов из пробы органическим неполярным растворителем (ЧХУ), с последующей очисткой экстракта от полярных соединений на хроматографической колонке с оксидом алюминия и измерением массового содержания нефтепродуктов по частотам поглощения  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  – колебаний. Чаще всего, в качестве средства измерений используются приборы измерения содержания нефтепродуктов, серии КН или АН.

В качестве калибровочной смеси используется ГСО 7822-2000, которая является смесью Симарда (37,5% изооктана, 37,5% гексадекана и 25% бензола [32]) или турбинное масло ТП-22. Так как нефти очень часто отличаются по групповому составу между собой, то использование единых калибровочных

составов приводит к неадекватному определению содержания нефтепродуктов. В методике [30], предлагают, в качестве калибровочного стандарта, использовать нефть, идентичной по составу нефти, которой загрязнена проба почвы. Однако, в данном случае, есть очень большая ошибка, заключающаяся в том, что в данном методе анализа меряют содержание нефти в почве, а все нормативы, использующиеся для оценки степени загрязненности, приведены для показателя нефтепродукты [33, 34].

Очень большой вклад в методическое обеспечение внесла фирма Люмекс, издав и аттестовав методику для определения содержания нефтепродуктов флуориметрическим методом [28]. Данный метод заключается в экстракции нефтепродуктов хлороформом с дальнейшей заменой растворителя на гексан. В случае варианта экстракции гексаном напрямую, после экстракции принимается решение о необходимости проведения разбавления и очистки на хроматографической колонке, в зависимости от величины светопротекания образца. В качестве калибровочной смеси используется ГСО 7950-2001, которая представляет раствор турбинного масла Т-22 в гексане [35].

Так как флуориметрический метод наиболее чувствителен к ароматической компоненте нефти [36], а данная компонента обладает достаточно маленькой долей среди остальных компонентов нефти, то данный метод имеет высокую степень вариабельности, которая зависит от ароматического состава нефти.

Третий метод определения содержания нефтепродуктов, который менее популярный, чем 2 предыдущих – это гравиметрия, в соответствии с методикой [1]. Данный метод заключается в экстракции нефтепродуктов хлороформом, заменой растворителя на гексан, очистке полученного экстракта на колонке с оксидом алюминия. Далее гексан выпаривают и измеряют массу нефтепродуктов на аналитических весах.

Данный метод анализа не получил особой популярности в лабораториях, в связи с высоким расходом реактивов и большой продолжительностью

анализа, по сравнению с ИК спектрометрией и флуориметрией. Однако данный метод анализа считается арбитражным, и в случае судебных споров, очень часто требуют результаты массового содержания нефтепродуктов в пробе почвы данным методом.

В таблицах 2, 3, 4 приведены метрологические характеристики выше описанных методик, для минеральных почв. Как видно из таблиц, низкий диапазон измерений, у флуориметрического метода, позволяет определять содержание нефтепродуктов от 5 мг/кг. Такой низкий порог связан прежде всего с высокой чувствительностью метода. Однако, благодаря высокой чувствительности, верхний диапазон измерений составляет всего 20000 мг/кг.

Таблица 2

Метрологические характеристики методики измерения массового содержания нефтепродуктов методом ИК-спектрометрии [27]

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости $\pm\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости $\pm\sigma_R$ , %	Показатель точности $\pm\delta$ , %
50-100000	8	10	25

Таблица 3

Метрологические характеристики методики измерения массового содержания нефтепродуктов методом флуориметрии [28]

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости $\pm\sigma_r$ , %	Показатель воспроизводимости $\pm\sigma_R$ , %	Показатель точности $\pm\delta$ , %
5-250	10	20	40
250-20000	6	12	25

Примечание: Показатель воспроизводимости не приведен в методике и вычислен в соответствии с [37]

Метрологические характеристики методики измерения массового содержания нефтепродуктов методом гравиметрии [1]

Диапазон измерений, мг/кг	Показатель повторяемости $\pm\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости $\pm\sigma_R, \%$	Показатель точности $\pm\delta, \%$
20-100	19	26	52
100-50000	14	20	40

Наиболее худшие метрологические характеристики показывает методика гравиметрического определения массового содержания нефтепродуктов. Как уже было отмечено, связано это прежде всего с тем, что данный метод не обладает определенной селективности. К тому же, в случае малого содержания нефтепродуктов, приходится работать с очень маленькими навесками.

В работе [2] был предложен новый метод вычисления массового содержания нефтепродуктов в почве комбинированием двух спектральных методов. Согласно данной работе, для определения общего содержания нефтепродуктов, необходимо сначала определить содержание нефтепродуктов методом ИК спектроскопии и методом флуориметрии. Затем произвести расчёт общего содержания нефтепродуктов по формуле:  $C=(C_{ик}*0,75)+(C_{уф}*0,25)$ . Калибровку приборов предлагают проводить по шестикомпонентной смеси КС-6, представляющую собой раствор углеводородов: гексадекан  $C_{16}H_{30}$  (37,5 %) бензол  $C_6H_6$  (12,5 %) бифенил  $C_{12}H_{10}$  (1,0 %), аценафтен  $C_{12}H_{10}$  (9,0 %) и фенантрен  $C_{14}H_{10}$  (2,5 %) [38]. Данные соединения было предложено использовать после моделирования спектров люминесценции гексановых растворов нефтей [39]. Автор работы делает вывод, что данные определения содержания нефтепродуктов спектральными методами по КС-6 имеют отличную корреляцию с данными по спектральным методам по ГСО 7554-99 и ГСО 7950-2001 [2]. Более подробно эти данные изложены на рисунках 2, 3.

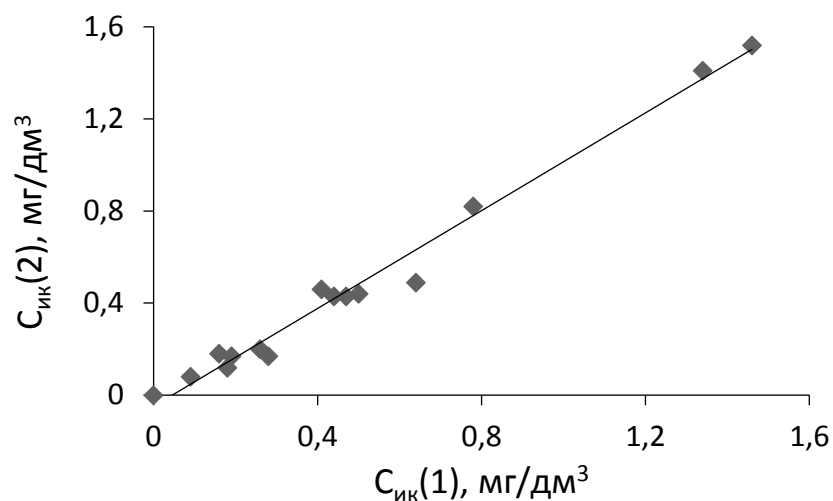


Рис. 2. Корреляция данных определения  $C_{ик}(1)$  на КН-2 с калибровкой по ГСО 7554-99 и  $C_{ик}(2)$  на ФСМ-1201 с калибровкой по КС-6 [2]

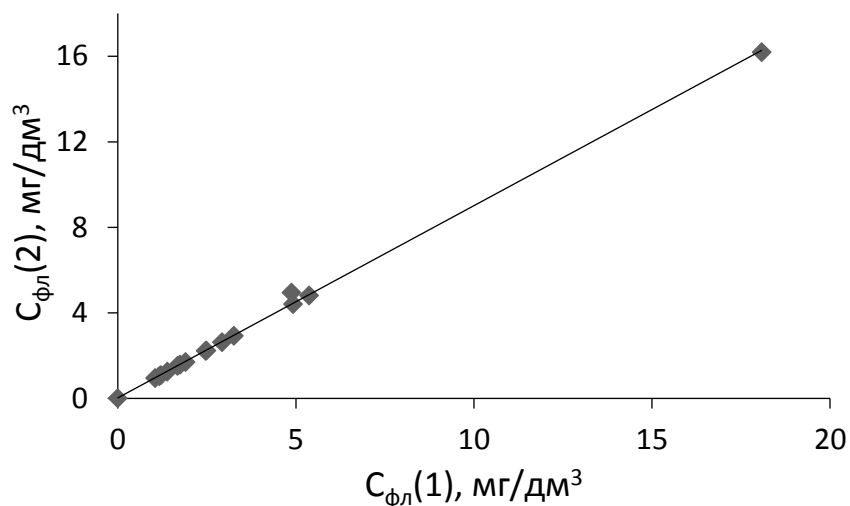


Рис. 3. Корреляция данных определения  $C_{фл}(1)$  с калибровкой по ГСО 7950-2001 и  $C_{фл}(2)$  с калибровкой по КС-6;  $\lambda_{возб.}=270 \text{ нм}$ ,  $\lambda_{рег.}=330 \text{ нм}$  [2]

## 1.6 Метрологическая обработка результатов анализа

Метрологическая обработка результатов анализа является неотъемлемой частью работы аккредитованной лаборатории.

Для оценки метрологических характеристик методики, в соответствии с РМГ 76-2014 [40], необходимо изучить метод анализа и предложить один из вариантов для оценки метрологических характеристик метода измерения. Всего существует 7 методов оценки показателей качества методики анализа [40]:

- 1) с помощью набора образцов для оценивания в условиях получения экспериментальных данных в одной или в нескольких лабораториях. Сущность данного метода заключается в приготовлении образцов для оценивания (не менее 5 штук, с разными концентрациями) и проведение  $n$ -ого количества испытаний каждого образца, в соответствии с методом измерения. При этом, если анализ проводится в условиях внутрिलाбораторной прецизионности, необходимо варьировать данные факторы (менять партии реактивов, исполнителей, посуду и так далее).
- 2) с применением однофакторных планов эксперимента. Данный эксперимент применяется только в том случае, если определению содержания основного компонента вносит мешающее влияние другой компонент. Сущность метода заключается в исследовании образцов для оценивания с одинаковым содержанием основного определяемого вещества, но с разным содержанием мешающих факторов с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа.
- 3) с применением методики с известными значениями показателя точности. Сущность метода заключается в исследовании рабочих проб 2мя методами и сравнении результатов анализа данных методов с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа.
- 4) с применением метода добавок. Сущность метода заключается в исследовании рабочих проб и рабочих проб с известной величиной

добавки с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа.

- 5) с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления. Сущность метода заключается в исследовании рабочих проб и последующим разбавлением данной рабочей пробы с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа.
- б) с применением метода варьирования навески. Сущность метода заключается в исследовании рабочих проб путем варьирования навески во всем диапазоне метода анализа с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа.
- 7) с применением набора образцов для оценивания в виде однородных и стабильных по составу рабочих проб. Сущность метода заключается в исследовании рабочих проб, как в 1 методе оценки показателей качества метода анализа с последующим вычислением метрологических характеристик метода анализа. В данном методе показатель точности формируется на основе показателя воспроизводимости.

Для реализации методики анализа в конкретной лаборатории необходимо организовать эксперимент по установлению показателей качества метода анализа [37]. В качестве основы эксперимента необходимо приготовить не менее 3 образцов для оценивания из стандартных образцов или аттестованных смесей, которые равномерно распределены по всему рабочему диапазону методики.

Аттестованную смесь готовят по методике приготовления аттестованной смеси. Аттестованное значение АС устанавливают на основе значений содержания компонентов исходных материалов, разбавлений, стехиометрических соотношений и других параметров, связанных с процедурой приготовления. Погрешность для АС рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{AC} = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_{II}^2 + 4\sigma_H^2},$$



где  $\Delta_M$  – погрешность исходных материалов АС,  $\Delta_{\Pi}$  – погрешность процедуры приготовления АС,  $\sigma_H$  – характеристика однородности материала АС [41]. Так, например, при приготовлении раствора из навески, в мерной колбе, данная формула будет выглядеть так:

$$\Delta = C_{ат} \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_u}{u}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_v}{V}\right)^2},$$

где  $C_{ат}$  – приписанное значение массовой концентрации;  $\Delta_u$  – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества от приписанного значения  $u$ ;  $u$  – массовая доля основного вещества в реактиве;  $\Delta_m$  – предельная возможность взвешивания, г;  $m$  – масса навески, г;  $\Delta_v$  – предельное значение отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см<sup>3</sup>;  $V$  – вместимость мерной колбы; см<sup>3</sup> [42].

Для каждого ОО проводится серия анализов, в соответствии с методикой. Далее приступают к расчётам метрологических характеристик метода анализа.

Для оценки показателей повторяемости результата анализа рассчитывают среднеарифметическое значение результатов анализа, полученных в условиях параллели, по формуле [37]:

$$X_{ср} = \frac{\sum X_i}{n}$$

Рассчитывают выборочную дисперсию:

$$S^2 = \frac{\sum (X_i - X_{ср})^2}{n - 1}$$

Затем рассчитывают значение критерия Кохрена:

$$G_m = \frac{S_{max}^2}{\sum S^2}$$

и сравнивают его с табличным значением критерия  $G_{табл}$  для числа степеней свободы  $v=n-1$  и  $f=L$ , где  $n$  – число параллельных измерений, а  $L$  – количество серий измерений. Если  $G_m > G_{табл}$ , то из дальнейших расчётов исключают  $S_{max}^2$  и повторяют процедуру. Табличные значения критерия  $G$  приведены в Приложении 1. Если  $G_m < G_{табл}$ , то рассчитывается СКО:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S^2}{L}}$$

Показатель повторяемости результатов анализа в виде СКО устанавливают равным:

$$\sigma_{r_d} = S_r$$

Если  $\sigma_{r_d} < \sigma_r$ , показатель повторяемости методики анализа принимают равным  $\sigma_r$ . Иначе делают вывод о недостаточном внедрении метода анализа в лабораторию и проводят корректирующие методы.

Предел повторяемости рассчитывают по формуле:

$$r = Q * S_r$$

Табличные значения критерия Q приведены в Приложении 1.

Значения предела и показателя повторяемости рассчитываются в значениях концентрации ОО. Для перевода данной цифры в проценты, необходимо воспользоваться формулой:

$$\sigma_r(\%) = \frac{\sigma_r * 100}{X_{00}}$$

где  $X_{00}$  – массовая концентрация ОО.

Для оценки показателей внутрилабораторной прецизионности результатов анализа рассчитывают общее среднее значение результатов анализа каждого ОО [37]:

$$X_{\text{ср.оо}} = \frac{\sum X_{\text{ср}}}{L}$$

Далее рассчитывают общее СКО  $S_R$  для результатов анализа каждого ОО:

$$S_R = \sqrt{\frac{\sum (X_{\text{ср}} - X_{\text{ср.оо}})^2}{L - 1}}$$

Затем рассчитывают статистики Граббса:

$$GR_{\text{max}} = \frac{X_{\text{ср макс}} - X_{\text{ср.оо}}}{S_R}$$

$$GR_{min} = \frac{X_{cp.oo} - X_{cp\ min}}{S_R}$$

и сравнивают их с критическим значением  $GR_{табл}$  для числа степеней свободы  $f=L$ . Если  $GR_{max} > GR_{табл}$  и/или  $GR_{min} > GR_{табл}$ , то исключают из расчётов  $X_{cp\ max}$  и/или  $X_{cp\ min}$  и проводят расчёты заново пока не будут выполнены условия. Табличные значения критерия GR приведены в Приложении 1.

Показатель внутрилабораторной прецизионности в виде СКО принимают значению:

$$\sigma_{R_l} = S_R$$

Если методикой не предусмотрено проведение параллельных определений показатель СКО вычисляют по формуле:

$$\sigma_{R_l} = \sqrt{S_R^2 + \frac{S_r^2}{2}}$$

Если полученные значения показателя внутрилабораторной прецизионности меньше соответствующих значений показателя повторяемости, то допускается значения показателя внутрилабораторной прецизионности принимать равными значениям показателя повторяемости.

Предел внутрилабораторной прецизионности при  $P=0.95$  рассчитывают по формуле:

$$R_l = Q * \sigma_{R_l}$$

Значения предела и показателя воспроизводимости рассчитываются в значениях концентрации ОО. Для перевода данной цифры в проценты, необходимо воспользоваться формулой:

$$\sigma_R(\%) = \frac{\sigma_R * 100}{X_{oo}}$$

где  $X_{oo}$  – массовая концентрация ОО.

Для оценки показателей правильности результатов анализа рассчитывают значение смещения  $\theta_l$  для каждого ОО [37]:

$$\theta_l = X_{cp.oo} - X_{oo}$$

Затем рассчитывают значение t:

$$t = \frac{|\theta_{\text{л}}|}{\sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{оо}}^2}{3}}}$$

где  $\Delta_{\text{оо}}$  – погрешность аттестованного значения ОО

Полученное значение  $t$  сравнивают с  $t_{\text{табл}}$  при числе степеней свободы  $f=L-1$ . Табличные значения критерия  $t$  приведены в Приложении 1. Если  $t < t_{\text{табл}}$  то смещение не значимо и  $\theta_{\text{л}}$  приравнивают к 0. Если  $t > t_{\text{табл}}$ , то смещение значимо и необходимо дополнительно проверить качество результатов эксперимента.

Показатель правильности результатов анализа рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{с.л}} = 1,96 * \sqrt{\frac{S_R^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{оо}}^2}{3}} = 1,96 * \sigma_{\text{с.л}}$$

где 1,96 – квантиль нормального распределения при  $P=0,95$

При значимости смещения показатель правильности может рассчитан по формуле и принят за значение:

$$\Delta_{\text{с.л}} = \max\{|\theta_{\text{л}} - 1.96\sigma_{\text{с.л}}|, |\theta_{\text{л}} + 1.96\sigma_{\text{с.л}}|\}$$

при условии, что учет  $\theta_{\text{л}}$  не приведет к превышению показателя точности результатов анализа над показателем точности методики анализа.

Для оценки показателя точности результата анализа рассчитывают значение  $\Delta_{\text{л}}$  для каждого ОО [37]:

$$\Delta_{\text{л}} = 1,96 * \sqrt{\sigma_{R_{\text{л}}}^2 + \sigma_{\text{с.л}}^2} = 1,96 * \sigma(\Delta_{\text{л}})$$

При выполнении условия:

$$\frac{\sigma_{\text{с.л}}}{\sigma_{R_{\text{л}}}} \leq 1/3$$

показатель точности может быть рассчитан по формуле:

$$\Delta_{\text{л}} = \pm 1,96 * \sigma_{R_{\text{л}}}$$

При значимости смещения на фоне случайного разброса показатель точности рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{\text{л}} = \max\{|\theta_{\text{л}} - 1.96\sigma(\Delta_{\text{л}})|, |\theta_{\text{л}} + 1.96\sigma(\Delta_{\text{л}})|\}$$

Установленное значение точности сравнивают со значением точности методики анализа. При  $\Delta_{\text{л}} > \Delta$  делают вывод о недостаточном внедрении методики анализа и определяют мероприятия по проверке соблюдения процедуры анализа [37].

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования и реактивы

*Модельные системы.* В качестве объекта исследований в работе выступали образцы загрязненной нефтью песчаной почвы.

Почва была отобрана на фоновом участке, не подверженном антропогенному воздействию, в результате планового проведения экологического мониторинга в 2016 году. Образец почвы был высушен до воздушно-сухого состояния и пропущен через сито с размером зерен 1 мм. Исходное содержание нефтепродуктов в пробе составило <50 мг/кг (определено по методике [27]). Далее почва была пропущена через сито с размером зерен 0,2 мм. В дальнейшем фракция почвы <0,2 мм подверглась загрязнению нефтями различного происхождения. В работе использовались 5 образцов нефти (таблица 5).

Таблица 5

Образцы нефти

№ образца	Нефть (скважина/месторождение/наименование)	Глубина отбора, м	$\rho_{20}$ , г/см <sup>3</sup>
1	274 скважина талаканского месторождение	1431-1444	0,837
2	827 скважина рогожниковского месторождения	Нет данных	0,851
3	Шаимское месторождение	Нет данных	0,843
4	Барсуковское месторождение	Нет данных	0,872
5	B-heavy oil <sup>1</sup>	Нет данных	0,895

Примечание: 1) B-heavy oil представляет собой образец нефти для калибровки прибора HORIBA OSCMA-310.

Загрязнение вносилось в почву раствором нефти в хлороформе. Навеска нефти, массой 1,25 г помещалась в колбу на 25 см<sup>3</sup> с притертой пробкой и доводилась до метки хлороформом. Концентрация нефти в данном растворе составляет 50 г/дм<sup>3</sup>. Далее 4 мл данного раствора переносили в колбу на 200 см<sup>3</sup> и доводили до метки хлороформом. Концентрация нефти в данном растворе составляет 1 г/дм<sup>3</sup>. 200 г почвы фракции <0,2 мм объединялись с 200 см<sup>3</sup> раствора нефти, концентрации 1 г/дм<sup>3</sup> и перемешивались на роторной мешалке в течении 5 часов при 150 об/мин. Далее хлороформ отгонялся в вакууме при 35 °С. Теоретическое значение концентрации нефти в почве составляет 1 г/кг. Более подробные данные приведены в таблице 6. Погрешности растворов рассчитаны в соответствии с РМГ-61, как аттестованные растворы [41].

Растворы нефти, аналогичные по содержанию нефти в n - граммах почвы готовились путем разбавления исходных растворов концентрации 50 г/дм<sup>3</sup> с заменой растворителя, при необходимости.

Таблица 6

Теоретические значения концентраций растворов и погрешностей

№ образца	Масса нефти, г	$C_{p-ра} \pm \Delta$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{теор}$ , мг/кг
1	1,2531	50124±528	1002
2	1,2649	50596±532	1012
3	1,2531	50124±528	1002
4	1,2445	49780±524	996
5	1,2539	50156±528	1003

*Реактивы.* В данной работе использовались реактивы:

- Четыреххлористый углерод – химически чистый (99,9%), ТУ СОМР 3-035-06, содержание УВ не более 5 мг/дм<sup>3</sup>;
- Хлороформ – химически чистый (99,85), ТУ ТУ СОМР 2-028-06
- Гексан - марки «Криохром», особо чистый, сорт 1;
- Гексан - марки «Криохром», ч. д. а.;

- Дистиллированная вода, ГОСТ 6709-72.

В качестве *сорбента*, для колоночной хроматографии, использовался оксид алюминия II степени активности по Брокману. В соответствии с методиками [1, 27, 28], оксид алюминия прокаливался в муфельной печи при 550 °С в течении 4-х часов. После чего, вносили 3 масс. % дистиллированной воды и перемешивали на роторной мешалке в течении 6 часов при 100 об/мин. Сорбент хранился в колбе с притертой пробиркой.

В качестве *стандартных образцов* использовались государственные стандартные образцы содержания нефтепродуктов:

- ГСО 7822-2000 – представляющий собой раствор трехкомпонентной смеси (37,5% изооктана, 37,5% гексадекана и 25% бензола) в четыреххлористом углероде с содержанием нефтепродуктов 50 мг. Используется для калибровки КН-2 в соответствии с [27, 43].

- ГСО 7950-2001 – представляющий собой раствор турбинного масла Т-22 в гексане с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>. Используется для калибровки флуориметра «Флюорат Панорама» в соответствии с [28, 44].

## 2.2 Методы исследования

В работе использовались *средства измерения*:

- Концентратомер нефтепродуктов КН-2 с калибровкой по ГСО 7822-2000 на основе ТКС. Принцип действия прибора основан на измерении интегрального поглощения света раствором НП в ССl<sub>4</sub> в области частот валентных колебаний СН- СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>- групп (2930±70 см<sup>-1</sup>);
- Спектрофлуориметр Флюорат-02-Панорама с двумя независимыми светосильными монохроматорами возбуждения и регистрации. Калибровка по ГСО 7950-2001 на основе турбинного масла Т-22
- Весы марки Vibra AJ-420CE (2 класс точности).



- Весы электронные марки Shimadzu BL-620S (4 класс точности).

Все оборудование поверено и имеет действующий сертификат о поверке.

В качестве *вспомогательного оборудования* использовались: испаритель ротационный марки ИР-1-ЛТ и шкаф сушильный марки ШС-80-01. В работе использовалась стеклянная химическая мерная посуда 2 класса точности.

#### *Методики измерения*

1. Для измерения содержания нефтепродуктов в почве использовалась методика измерения массового содержания нефтепродуктов в почве методом ИК-спектрометрии ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 [27]. В качестве средства измерения использовали КН-2. Измерение осуществлялось в соответствии с методикой, после колоночной хроматографии. Измерение, проведенное полностью в соответствии с методикой, и учитывающий математического ожидания содержания нефтепродуктов обозначается как  $C_{ик}$ . В свою очередь измерения, проведенное в соответствии с методикой, но не учитывающий математического ожидания обозначается как  $C_{ик-о}$ .
2. Для измерения содержания нефтепродуктов в почве использовалась методика измерения массового содержания нефтепродуктов в почве методом флуориметрии ПНД Ф 16.1:2.21-98 [28]. В качестве средства измерения использовали Флюорта-02-Панорамма. Измерение осуществлялось в соответствии с методикой и результат обозначается как  $C_{уф}$ .
3. Для измерения содержания нефтепродуктов в модельном растворе нефти в хлороформе, аналогичный по содержанию нефти в 50 г почвы, использовалась методика измерения массового содержания нефтепродуктов в почве методом гравиметрии ПНД Ф 16.1.41-04 [1]. В качестве средства измерения использовались весы марки Vibra AJ-420C. Данное решение было принято в связи с тем, что для оценки метрологических характеристик метода пересчета необходимо

использовать аттестованное значение содержания нефтепродуктов в почве и погрешность. В качестве аттестованного значения принято среднее содержание нефтепродуктов в почве методом гравиметрии. Поскольку погрешность у гравиметрического метода высока, было решено вычислить погрешность аттестованного значения как аттестованную смесь, в соответствии с [41], с учетом всех действий, совершенных над данной пробой, и приписать к аттестованному значению данную погрешность. Результат данного измерения обозначается как  $C_{м(гр.)}$ . Так же было измерено содержание нефти до колоночной хроматографии. Данный результат обозначается как  $C_{м(гр. без колонки)}$

4. Для измерения содержание нефтепродуктов в модельном растворе нефти в ЧХУ, аналогичный по содержанию нефти в 1 г почвы, использовалась методика измерения массового содержания нефтепродуктов в почве методом ИК-спектрометрии ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 [27]. В качестве средства измерения использовали КН-2. Измерение осуществлялось в соответствии с методикой, после колоночной хроматографии. Данное решение было принято для расчета потерь во время приготовления модельной смеси содержания нефтепродуктов в почве. Результат данного измерения обозначается как  $C_{м(ик)}$ .
5. Для определения концентрации нефтепродуктов в почве, методом пересчета, использовалось соотношение  $C=(C_{ик}*0,75)+(C_{уф}*0,25)$  в соответствии с работой [2]. Результат данного измерения обозначался как  $C_{мр}$ .

### 2.3 Методы обработки данных

Для оценки метрологических характеристик метода пересчета была произведена метрологическая обработка данных, в соответствии с [37, 40, 41].

Стоит отметить, что оценка метрологических данных дается лишь для того, чтоб примерно оценить ожидаемые метрологические характеристики метода пересчета и сравнить с существующими методиками. Эти данные строятся на допущениях, которые являются следствием того, что цель работы не предполагает метрологическую оценку метода пересчета. Конечные метрологические характеристики метода пересчета могут быть получены в результате полного исследования предложенного в работе метода анализа, в соответствии с [37, 40, 41] метрологическими институтами и дальнейшей аттестации предложенного метода в соответствии с [29].

В ходе работы была дана оценка показателей качества метода пересчета, в виде показателя повторяемости анализа, показателя внутрилабораторной прецизионности, показателя правильности и показателя точности результатов анализа [37].

Так же для оценки правильности определения нефтепродуктов спектральными методами были построены контрольные карты Шухарта [37].

#### **2.4 Методологические основы определения общего содержания нефтепродуктов.**

Для получения достоверной информации о содержании нефтепродуктов в почве необходимо их независимое определение алкильных компонентов методом ИК-спектрометрии и арильных компонентов методом флуориметрии [2].

В качестве калибровочного стандарта, в методиках [27, 28] используется ГСО 7822-2000 и ГСО 7950-2001. В методе пересчета, предложенный в работе [2] предлагается использовать универсальный СО КС-6, пригодный для калибровки ИК-спектрофотометров и флуориметров. Как уже было сказано, данные, полученные на ГСО и КС-6 имеют хорошую корреляцию. Однако, в работе [2], калибровочный график для флуориметрии и измерения проводились по интегральной интенсивности излучения в области  $\lambda_{рег} = 300 \div 400$  нм, при  $\lambda_{возб}$

= 255 нм. В свою очередь, Фирма «Люмекс», являющаяся издателем методики [28], рекомендует использовать интенсивность излучения при длине волны  $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм,  $\lambda_{\text{рег}} = 320$  нм с использованием ГСО 7950-2001. При использовании интенсивности излучения, в качестве источника аналитического сигнала, может наблюдаться значительное расхождение между ГСО 7950-2001 и СО КС-6. Так, например, при использовании  $\lambda_{\text{возб}} = 255$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 320$  нм, наблюдается разная интенсивность излучения, как показано на рисунке 4. Так – как методика [28] аттестовалась на ГСО 7950-2001, то даже незначительные увеличения интенсивности флуоресценции могут привести к сдвигам нижней и верхней границы определения концентрации веществ, их диапазонов и изменение метрологических характеристик метода анализа. К тому же, данный вид стандартного образца является не аттестованным, поэтому использование СО КС-6, в рамках методики флуориметрического определения нефтепродуктов, не представляется возможным.

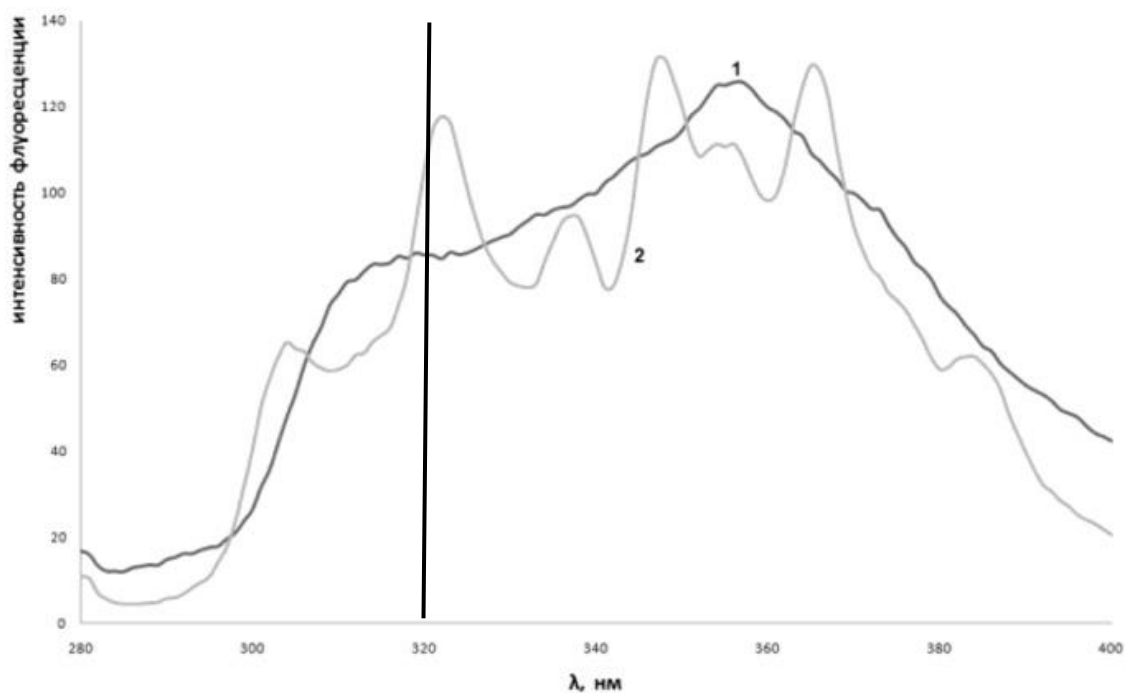


Рис 4. Сравнение спектров люминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 255$  нм) ГСО 7950-2001 (1) и СО КС-6 (2).

В методике [27], в качестве ГСО используется смесь Симарда, содержащая 75% алкильных фрагментов (CH<sub>3</sub>-, CH<sub>2</sub>- групп) и 25% арильных фрагментов. В соответствии с работой [2], наиболее логично будет использовать формулу  $C = (C_{ик} * 0,75) + (C_{фл} * 0,25)$  для определения общего содержания нефтепродуктов. Определение  $C_{ик}$  производить по методике [27], а определение  $C_{фл}$  производить по методике [28].

Для определения истинного содержания нефтепродуктов в модельных почвах, с последующим сравнением метода пересчета с истинными значениями, наиболее логично использовать гравиметрический метод анализа [1], который используется как арбитражный метод анализа, в практике российских судов.

## **ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ**

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено исследование по определению общего содержания нефтепродуктов в модельно-загрязненных песчаных почвах методами ИК-спектрофотометрии и флуориметрии, с учетом группового состава углеводородов. Данные полученные в результате исследования были сравнены с данными гравиметрического исследования. Медианное значение нефтепродуктов, 5 образцов модельно-загрязненной почвы, выполненных гравиметрическим методом анализа, составило 520 мг/кг, а методом пересчета – 533 мг/кг. Это говорит о схожести метода пересчета с гравиметрическим методом анализа.
2. По результатам исследования были определены ожидаемые метрологические характеристики метода пересчета. Показатель точности составил 34 %, показатель повторяемости – 10 %, показатель внутрилабораторной прецизионности – 12 %. Данные показатели оказались на уровне метрологических характеристик, существующих аттестованных спектральных методик и заметно ниже, чем метрологические характеристики гравиметрического метода анализа.
3. Была дана оценка правильности определения нефтепродуктов спектральными методами. Данные, полученные по аттестованным методикам спектрального определения содержания нефтепродуктов, значительно отличались между собой. Медианное значение нефтепродуктов, ИК-спектрометрическим методом – 993 мг/кг, а флуориметрией – 285. В свою очередь данные метода пересчета учитывают структурно-групповой состав пробы и более точны (медианное значение содержания нефтепродуктов – 533 мг/кг), по сравнению с данными гравиметрического исследования (медианное значение содержания нефтепродуктов – 520 мг/кг).
4. По результатам эксперимента, данные содержания нефтепродуктов в почве, полученные в результате одноразовой экстракции, в

соответствии с аттестованным методом анализа в области ИК-спектрометрии, выше на 3,7% данных трехразовой экстракции, что является не значительным. Этот вывод поможет оптимизировать данный метод анализа в пользу исполнителя, избавляя от длительной процедуры трехразовой экстракции. Результаты данного исследования будут направлены издателю метода анализа для дальнейшего принятия решения о коррекции метода анализа.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ПНД Ф 16.1.41-04. Методика выполнения измерения массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. – М., 2004. -11с.
2. Знаменщиков А. Н. Определение структурно-группового состава и общего содержания углеводородов в нефтях и нефтяных загрязнениях спектральными методами: дис. канд. хим. наук: 02.00.13 — Тюмень, 2012. — 133 с.
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа: учебное пособие. – М.: ИД «ФОРУМ», 2009. – 336 с.
4. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баки Университети», 2009, 660 с.
5. Петров А.А. Углеводороды нефти. - М.: Наука, 1984. - 369 с.
6. Химия нефти /Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. — Л.: Химия, 1984 — 360 с
7. Богомолов А. И. и др. Химия нефти и газа / Под ред В.А. Проскурякова. – Л.: Химия, 1989. – 424 с.
8. Производство капролактама/Под ред. В. И. Овчинникова и В. Р. Ручинского М.: Химия, 1997 264 с.
9. Суржко Л.Ф., Финкельштейн З.И., Баскунов Б.П., Янкевич М.И. и др. Утилизация нефти в почве и воде микробными клетками // Микробиология. 1995. - №3. - С.393-398.
10. Солнцева, Н.П. Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов / Н.П. Солнцева. – М.: Изд-во МГУ, 1998. – 376 с.
11. Галинуров И. Р., Сафаров А. М., Кудашева Ф. Х., Хатмуллина Р. М., Смирнова Т. П. Миграция нефтяных углеводородов в профиле прирусловых пойменных почв // Вестник Башкирск. ун-та. 2011. №1. URL:

- <http://cyberleninka.ru/article/n/migratsiya-neftyanyh-uglevodorodov-v-profile-priruslovyh-poymennyh-pochv> (дата обращения: 29.04.2017).
12. Чуков С. Н., Лодыгин Е. Д., Габов Д. Н., Безносиков В. А. Полициклические ароматические углеводороды в почвах Санкт-Петербурга // Вестник СПбГУ. Серия 3. Биология. 2006. №1. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/politsiklicheskie-aromaticheskie-uglevodorody-v-pochvah-sankt-peterburga-1> (дата обращения: 27.04.2017).
  13. Определение нефтепроницаемости почв и грунтов расчетным методом/В. Е. Савенок, Е. В. Шаматульская // Вестник Витебского государственного университета. - 2014. - № 1 (79). - С. 44-49
  14. Анчугова Е. М., Маркарова М. Ю., Щемелинина Т. Н., Володин В. В. Особенности вертикального распределения углеводородов в почвенных субстратах // Известия Самарского научного центра РАН. 2010. №1-5. URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-vertikalnogo-raspredeleniya-uglevodorodov-v-pochvennyh-substratah> (дата обращения: 27.04.2017).
  15. Логинов О.Н. Биотехнологические методы очистки окружающей среды от техногенных загрязнений. Уфа: «Реактив», 2000. – 100 с.
  16. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А. Научно-методические подходы к организации мониторинга нефтяных загрязнений // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2011. № 6. С. 176-182.
  17. Водопьянов, В.В. Математические модели и методы анализа восстановления биосистем, подверженных антропогенным воздействиям (на примере восстановления нефтезагрязненных почв): автореф. дис. ... доктора тех. наук: 05.13.18 / Водопьянов Владимир Васильевич. – Уфа, 2008. – 43 с.
  18. Одинцова Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязненных геосистем // Моделирование стратегии и процессов освоения георесурсов: Мат-лы Междунар. конф. и науч. сессии. – Пермь: Горный институт УрО РАН, 2003. – С. 241-245.

19. Коронелли, Т.В. Принципы и методы интенсификации биологического разрушения углеводов в окружающей среде (обзор) / Т.В. Коронелли // Прикладная биохимия и микробиология. – 1996. – Т. 32, №6. – С. 579-585.
20. ГОСТ 17.1.4.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. – М.: Изд-во стандартов, 2010. – 2 с.
21. Руководство по методам химического анализа морских вод. Л.: Гидрометеиздат, 1977, с. 119 - 127.
22. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.
23. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. / Б. Н. Тарасевич – М., 2012. 55 с.
24. Концентратомер нефтепродуктов КН-2м новые возможности определения нефтепродуктов в воде [Электронный ресурс] // sibecopribor.ru: Официальный сайт компании СибЭкоПрибор. URL: [http://www.sibecopribor.ru/pub\\_opredelenie\\_nefteproduktov\\_v\\_vode.html](http://www.sibecopribor.ru/pub_opredelenie_nefteproduktov_v_vode.html) (дата обращения: 2.05.2017)
25. Информационный буклет приборов серии «Флюорат-02» [Электронный ресурс] // lumex.ru: Официальный сайт компании Люмекс. URL: [http://www.lumex.ru/files/17BRU01.02.01-1\\_web.pdf](http://www.lumex.ru/files/17BRU01.02.01-1_web.pdf) (дата обращения: 28.04.2017)
26. Федеральный закон от 26.06.2008 N 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Об обеспечении единства измерений" //СПС «КонсультантПлюс».
27. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. – М., 2005. –21 с.
28. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с

- использованием анализатора жидкости “Флюорат-02”. / НПФ “Люмэкс”. – 2007. - 21 с.
29. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. – Москва, 2011г. 15 с.
30. МУК 4.1.1956-05. Определение концентрации нефти в почве методом инфракрасной спектрофотометрии. ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина. – 2005.– 10 с.
31. РД 52.18.575-96. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. Методика выполнения измерений. / НПО "Тайфун". - СПб: Гидрометеиздат, 1999. – 11 с.
32. Infrared spectrometric determination of oil and phenol in water/ R.G. Simard, J. Hasegawa, W. Bandaruk [et al.] // Anal. Chem., 1951. - № 23. - P.1384-1389.
33. Постановление правительства ХМАО – Югры № 466-п об утверждении регионального норматива «Допустимое остаточное содержание нефти и нефтепродуктов в почвах после проведения рекультивационных и иных восстановительных работ на территории Ханты-Мансийского автономного округа - Югры». – Х.-Мансийск, 10.12.2004.
34. Постановление Главного государственного санитарного врача по Республике Татарстан от 14 июля 1998 г. N 18 "О введении в действие предельно-допустимой концентрации (ПДК) нефтепродуктов в почвах Республики Татарстан" //СПС «КонсультантПлюс».
35. Стандартный образец состава раствора нефтепродуктов в гексане (СО Люм-НПП) ГСО 7950-2001 [Электронный ресурс] // ormet.ru: Сайт компании Ормет, поставщика реактивов. URL: <http://www.ormet.ru/catalog/info/0603012> (дата обращения: 5.05.2017)
36. Нефтяные дисперсные системы/З. И. Сюняев, Р. З. Сафиева, Р. З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. 226 с.

37. РМГ 76-2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М., 2015. – 110с.
38. Модельная смесь углеводородов для ИК-спектрофотометрии и флуориметрии нефтепродуктов / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, С.С. Волкова [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - №5. - С.63-70.
39. Моделирование спектров люминесценции растворов нефти / А.А. Кудрявцев, А.Н. Знаменщиков, С.С. Волкова [и др.] // Вестник Тюменского государственного университета. – 2011. - №5. - С.56-62.
40. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М., 2013. – 58с.
41. РМГ 60-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. – М., 2007. – 11с.
42. РД 52.24.432-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдодокремниевой кислоты. – Ростов на Дону, 2005. 22 с.
43. Концентратомер КН-2. Руководство по эксплуатации ИШВЖ.004 РЭ / ПЭП «СибЭкоПрибор», 1998. – 20 с.
44. Анализаторы жидкости типа «Флюорат-02». Модификация «Флюорат-02-Панорама» Руководство по эксплуатации 230.00.00.00.00 РЭ. / ООО «Люмекс», – СПб, 2004. – 39 с.
45. Русских И.В. Сравнение двух методик ИК-спектрометрического определения нефтепродуктов в почве / И.В. Русских, Л.П. Госсен // журнал Аналитическая химия. – 2009. – Т.64, №6. – С. 633-635.

## Приложение 1

Таблица 1 — Значения коэффициента  $Q(P,n)$  для доверительной вероятности  $P = 0,95$

N	Q (P,n)	N	Q (P,n)	N	Q (P,n)
2	2,77	5	3,86	8	4,29
3	3,31	6	4,03	9	4,39
4	3,63	7	4,17	10	4,47

Таблица 2 — Критерий Кохрена. Критические значения для доверительной вероятности  $P = 0,95$

f	V = n - 1				
	1	2	3	4	5
2	0,999	0,975	0,939	0,906	0,877
3	0,967	0,871	0,798	0,746	0,707
4	0,906	0,768	0,684	0,629	0,590
5	0,841	0,684	0,598	0,544	0,506
6	0,781	0,616	0,532	0,480	0,445
7	0,727	0,561	0,480	0,431	0,397
8	0,680	0,516	0,438	0,391	0,360
9	0,638	0,478	0,403	0,358	0,329
10	0,602	0,445	0,373	0,331	0,303
11	0,570	0,417	0,348	0,308	0,281
12	0,541	0,392	0,326	0,288	0,262
13	0,515	0,371	0,307	0,271	0,243
14	0,492	0,352	0,291	0,255	0,232
15	0,471	0,335	0,276	0,242	0,220
16	0,452	0,319	0,262	0,230	0,208
17	0,434	0,305	0,250	0,219	0,198

f	V = n - 1				
	1	2	3	4	5
18	0,418	0,293	0,240	0,209	0,189
19	0,403	0,281	0,230	0,200	0,181
20	0,389	0,270	0,220	0,192	0,174
21	0,377	0,261	0,212	0,185	0,167
22	0,365	0,252	0,204	0,178	0,160
23	0,354	0,243	0,197	0,172	0,155
24	0,343	0,235	0,191	0,166	0,149
25	0,334	0,228	0,185	0,160	0,144
26	0,325	0,221	0,179	0,155	0,140
27	0,316	0,215	0,173	0,150	0,135
28	0,308	0,209	0,168	0,146	0,131
29	0,300	0,203	0,164	0,142	0,127
30	0,293	0,198	0,159	0,138	0,124
31	0,286	0,193	0,155	0,134	0,120
32	0,280	0,188	0,151	0,131	0,117
33	0,273	0,184	0,147	0,127	0,114
34	0,267	0,179	0,144	0,124	0,111
35	0,262	0,175	0,140	0,121	0,108
36	0,256	0,172	0,137	0,118	0,106
37	0,251	0,168	0,134	0,116	0,103
38	0,246	0,164	0,131	0,113	0,101
39	0,242	0,161	0,129	0,111	0,099
40	0,237	0,158	0,126	0,108	0,097

Таблица 3 — Процентные точки распределения Стьюдента для доверительной вероятности  $P = 0,95$  (двусторонний критерий)

f	$t_{\text{табл}}(f)$	f	$t_{\text{табл}}(f)$	f	$t_{\text{табл}}(f)$	f	$t_{\text{табл}}(f)$
1	12,71	10	2,23	19	2,09	28	2,05
2	4,30	11	2,20	20	2,09	29	2,04
3	3,18	12	2,18	21	2,08	30	2,04
4	2,78	13	2,16	22	2,07	40	2,02
5	2,57	14	2,15	23	2,07	60	2,00
6	2,45	15	2,14	24	2,06	120	1,98
7	2,37	16	2,12	25	2,06	—	—
8	2,31	17	2,11	26	2,06	—	—
9	2,26	18	2,10	27	2,05	—	—

Таблица 4 — Критерий Граббса. Критические значения для доверительной вероятности  $P = 0,95$

f	$GR_{\text{табл}}$	f	$GR_{\text{табл}}$	f	$GR_{\text{табл}}$	f	$GR_{\text{табл}}$
3	1,155	13	2,462	23	2,781	33	2,952
4	1,481	14	2,507	24	2,802	34	2,965
5	1,715	15	2,549	25	2,822	35	2,979
6	1,887	16	2,585	26	2,841	36	2,991
7	2,020	17	2,620	27	2,859	37	3,003
8	2,126	18	2,651	28	2,876	38	3,014
9	2,215	19	2,681	29	2,893	39	3,025
10	2,290	20	2,709	30	2,908	40	3,036
11	2,355	21	2,733	31	2,924	—	—
12	2,412	22	2,758	32	2,938	—	—