

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 661.6:543.544

На правах рукописи

АЛИМЖАНОВА МЕРЕКЕ БАУРЖАНОВНА

**Разработка хроматографических методов определения углеводородных
горючих в объектах окружающей среды Казахстана**

6D073200 - Стандартизация и сертификация

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD)

Научные руководители
доктор химических наук,
профессор Камысбаев Д.Х.

кандидат химических наук,
ассоциированный профессор
Кенесов Б.Н.

PhD, профессор
Университета штата Айова
Козиел Ясек Адам

Республика Казахстан
Алматы, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	5
	ОПРЕДЕЛЕНИЯ	7
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	9
	ВВЕДЕНИЕ	10
1	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1	Проблема загрязнения нефтяными углеводородами в Казахстане	15
1.2	Метрологические особенности экологического контроля	17
1.3	Методики анализа суммарного содержания углеводородов нефти в объектах окружающей среды	19
1.3.1	Отбор проб	20
1.3.2	Подготовка проб к анализу	22
1.3.3	Основные методы анализа нефтепродуктов	23
1.3.3.1	Гравиметрический метод анализа нефтепродуктов	23
1.3.3.2	Спектральные методы анализа нефтепродуктов	23
1.3.3.3	Хроматографические методы анализа нефтепродуктов	25
1.3.4	Прочие методы анализа нефтепродуктов	27
1.4	Стандартизированные методики определения нефтепродуктов в почве и воде, внесенные в Государственный реестр МВИ Республики Казахстан	28
1.5	Новые подходы к пробоподготовке	31
1.6	Анализ литературного обзора и постановка задач исследования	36
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38
2.1	Физико-химические методы анализа углеводородов нефти	38
2.2	Характеристика объектов исследования	38
2.2.1	Фракционный и химический состава нефти с месторождения Косчагыл	39
2.3	Характеристика растворителей, приготовление рабочих растворов	42
2.3.1	Приготовление модельных водных образцов для определения углеводородов нефти в образцах воды	43
2.3.2	Приготовление модельных образцов почв для определения углеводородов нефти методом ТФМЭ/ГХ/МС	43
2.3.3	Приготовление почвенных образцов загрязненных нефтью для сравнения ТФМЭ/ГХ/МС метода со стандартными методами	44
2.4	Определение содержания углеводородов нефти в почве	44
2.4.1	Экстракция нефти из почвы по Сокслету	45
2.4.2	Определение содержания углеводородов нефти в почве методом ГХ/МС	45
2.4.3	Определение содержания углеводородов нефти в почве	48

	гравиметрическим методом	
2.4.4	Определение содержания углеводов нефти в почве ИК-спектрометрическим методом	49
2.4.5	Определение содержания углеводов нефти в почве методом ТФМЭ/ГХ/МС	51
2.4.6	Определение содержания углеводов нефти в воде методом ТФМЭ/ГХ/МС	52
3	РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	53
3.1	Методика экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в воде с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием	53
3.1.1	Определение режима экстракции	53
3.1.2	Выбор оптимального экстракционного покрытия	54
3.1.3	Определение оптимальной температуры экстракции	55
3.1.4	Определение оптимального времени экстракции	56
3.1.5	Изучение влияния добавки соли	58
3.1.6	Изучение влияния среды	59
3.1.7	Получение градуировочной зависимости	61
3.1.8	Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений концентрации суммарного содержания углеводов нефти в воде с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием	62
3.2	Разработка методики экспрессного определения суммарного содержания нефтяных углеводов в образцах почв с применением твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией	66
3.2.1	Выбор оптимального экстракционного покрытия	67
3.2.2	Выбор оптимальной температуры и времени экстракции	68
3.2.3	Выбор оптимального времени экстракции	69
3.2.4	Получение градуировочных зависимостей для сухой почвы	70
3.2.5	Апробация методики ГХ/МТФМЭ на реальных почвенных образцах	71
3.2.6	Влияние влажности и типа почвы на ТФМЭ углеводов нефти из почвы	74
3.2.7	Влияние добавления различных растворителей на ТФМЭ углеводов нефти из почвы	76
3.2.8	Построение градуировочных зависимостей	78
3.2.9	Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений концентрации суммарного содержания углеводов нефти в почве с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием	80

3.3	Сравнение разработанной методики определения углеводородов нефти со стандартными методиками	92
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	93
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	95
	ПРИЛОЖЕНИЯ	104

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80). Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет по научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 8.417-81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

РМГ 61-2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Количественный химический анализ	анализальное количественное определение содержания (массовой концентрации, массовой доли, объемной доли и т. д.) одного или ряда компонентов в пробе химическими, физико-химическими, физическими методами.
Методика количественного химического анализа	совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов количественного химического анализа (далее — результаты анализа) с установленными характеристиками погрешности (неопределенности).
Результат анализа	среднее значение (среднее арифметическое или медиана) результатов единичного анализа.
Точность	степень близости результата анализа к истинному (или в его отсутствие принятому опорному) значению.
Правильность	степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичного анализа, к истинному
Прецизионность	степень близости друг к другу результатов единичного анализа (результатов анализа), полученных в конкретных регламентированных условиях
Повторяемость	прецизионность в условиях повторяемости
Условия повторяемости	условия, при которых результаты единичного анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах в одинаковых условиях и практически одновременно (результаты параллельных определений)
Воспроизводимость	прецизионность в условиях воспроизводимости
Условия воспроизводимости	условия, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах, но в различных условиях (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды, экземпляры средств измерений одного типа, разные лаборатории)
Внутрилабораторная прецизионность	прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных пробах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т. п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории
Показатели качества методики анализа	приписанные характеристики погрешности методики анализа и ее (погрешности) составляющих

(показатели
точности,
правильности,
повторяемости,
воспроизводимости):

Среднее квадратическое (стандартное) отклонение повторяемости	Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости
Предел повторяемости	допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим из n результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости
Среднее квадратическое (стандартное) отклонение воспроизводимости	среднее квадратическое отклонение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости
Предел воспроизводимости	допускаемое для принятой вероятности 95 % абсолютное расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости
Систематическая погрешность методики анализа	разность между математическим ожиданием результатов единичного анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную аттестованную методику, и истинным значением измеряемой характеристики
Нормы характеристик погрешности анализа	значения характеристики погрешности результатов анализа, задаваемые в качестве требуемых или допускаемых
Погрешность результата анализа (результата единичного анализа)	отклонение результата анализа (результата единичного анализа), полученного по аттестованной методике, от истинного (или в его отсутствие принятого опорного) значения

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГХ/МС	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием
ГОСТ	государственный стандарт
ЕРА	Агентство по защите окружающей среды
ЖЖЭ	жидкостно-жидкостная экстракция
ИКС	инфракрасная спектроскопия
ИСО	Международная организация по стандартизации
НП	нефтепродукты
ПДК	предельно-допустимая концентрация
ПДМС	полидиметилсилоксан
ПИД	пламенно-ионизационный детектор
ПФА	парофазный анализ
ПФЭ	парофазовая экстракция
ТСХ	тонкослойная хроматография
ТФМЭ	твердофазная микроэкстракция
ТФЭ	твердофазная экстракция
УВ	углеводороды
УН	углеводороды нефти
ЭЗД	электрон захватный детектор
ЯМР	ядерно-магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена разработке экспрессных хроматографических методик определения суммарного содержания углеводов нефти в почве и воде, которые направлены на решение актуальных проблем экоаналитического контроля в сфере нефтедобычи и нефтепереработки.

Актуальность темы исследования.

В настоящее время устойчивое развитие экономики многих стран мира, в частности, Казахстана зависит от ресурсного и, прежде всего, нефтяного потенциала. Нарастание темпов нефтедобычи, открытие новых месторождений и выдвижение правительством Республики Казахстан на ближайшие годы амбициозной задачи - войти в число ведущих экспортеров углеводородов – делают приоритетным исследование по разработке эффективных способов очистки окружающей среды в местах нефтедобычи.

Загрязнение окружающей среды нефтью происходит как за счет роста объемов добычи углеводородного сырья, так и вследствие несоблюдения технических регламентов добычи, переработки и транспортировки. При попадании в почву углеводороды нефти способны вызывать изменения ее физико-химических свойств, приводить к снижению функциональной активности микробиоты почвенных биоценозов.

Важность контроля за содержанием загрязняющих веществ в объектах окружающей среды постоянно ставит перед эколого-аналитической химией задачи совершенствования аналитических методик. Сложность проблемы корректного определения в воздухе, воде, почве и биосредах очень низких содержаний токсических химических соединений и надежной идентификации контролируемых компонентов предъявляет высокие требования к метрологическим характеристикам аналитических методик (достоверность идентификации, предел обнаружения, селективность, точность и др.).

В связи с этим, актуальной научно-технической задачей является создание экспрессных методик определения суммарного содержания нефтепродуктов в различных объектах окружающей среды.

Целью работы является разработка методик экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в образцах почвы и воды с использованием твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией (ГХ-МС). В соответствии с целью работы были поставлены следующие основные **задачи**:

1. установить параметры ТФМЭ углеводов нефти из водных образцов, обеспечивающие наибольший отклик аналитов: состав экстракционного покрытия, режим (из газовой фазы или из раствора), температура и время экстракции, ионная сила, рН, время пре-инкубации, температура десорбции;

2. установить параметры ТФМЭ углеводов нефти из почвы, обеспечивающие наибольший отклик аналитов: состав экстракционного

покрытия, температура и время экстракции, время пре-инкубации, температура десорбции;

3. установить влияние влажности и типа почв на ТФМЭ углеводородов нефти из почвы;

4. повысить прецизионность и точность методики определения углеводородов нефти из почвы.

Объекты исследования – образцы почвы и воды с месторождений Косчагыл, Жетыбай и Кумколь.

Предмет исследования – количественное определение суммарного содержания углеводородов нефти в почве и воде.

Методы исследования. Для разработки методик определения углеводородов нефти в почве и воде использованы современные физико-химические методы: газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием (Agilent 6890N/5973N) в сочетании с твердофазной микроэкстракцией, ИК-спектрометрия.

Научная новизна.

Определены оптимальные параметры методики экспрессного определения суммарного содержания углеводородов нефти в загрязненных почвах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 95°C, время экстракции 60 с. Получены линейные градуировочные зависимости для различных типов почв и нефтей с различных месторождений.

2. Разработана методика экспрессного определения суммарного содержания углеводородов нефти в воде. Определены оптимальные параметры экспрессного определения суммарного содержания углеводородов нефти в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 80°C, время экстракции 600 с, без добавки соли, pH>8.

3. Было установлено, что увеличение содержания влаги в почве приводит к увеличению отклика нефтяных углеводородов в зависимости от типа почвы и концентрации общего количества нефтяных углеводородов.

4. Впервые было установлено, что добавление органического растворителя (10% изопропанола) для почвенно-водной смеси позволяет растворять нефтяную пленку на поверхности воды и обеспечивает лучшую экстракцию углеводородов из почвы в водную фазу.

Обоснованность и достоверность полученных данных подтверждены использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и статистической обработки экспериментальных данных.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнялась в рамках проектов МОН РК: «Эколого-химические исследования в зонах нефтедобычи и разработка методов ведения долгосрочного мониторинга» по научно-

технической программы 0.0482 «Экологическая оценка и биоремедиация нарушенных экосистем в зонах нефтедобычи» (2009-2011гг) и «Разработка методических основ контроля органических экотоксикантов в Республике Казахстан с применением методов зеленой аналитической химии» (2012-2014гг).

Основные положения, выносимые на защиту:

- параметры методики экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в образцах воды методом ТФМЭ/ГХ/МС, обеспечивающие наибольшую чувствительность определения: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 80°C, время экстракции 600 с, без добавки соли, pH>8;
- параметры методики экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в загрязненных почвах методом ТФМЭ/ГХ/МС: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 95°C, время экстракции 60 с;
- оптимизация содержания влаги в почве, приводящая к значительному увеличению отклика нефтяных углеводов в зависимости от типа почвы и концентрации нефтяных углеводов;
- определение метрологических характеристик методики определения углеводов нефти достигается при добавлении к почве избытка воды, содержащей 10% изопропанола.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные методики определения суммарного содержания углеводов нефти в воде и почве могут быть использованы для организации системы мониторинга объектов окружающей среды в районах нефтедобычи, при изучении поведения углеводов нефти в объектах окружающей среды и разработке эффективных методов контроля ремедиации и восстановления загрязненных территорий.

Разработанные методики определения углеводов нефти в почве и воде методом ТФМЭ/ГХ/МС позволяют существенно снизить трудозатраты на проведение анализов и их финансовое обеспечение, а также уменьшить расход токсичных органических растворителей, снизить выбросы анализируемых токсикантов в атмосферу при проведении анализов.

Результаты диссертационной работы внедрены в практику научных исследований лаборатории «Экология биосферы» ДГП Центра физико-химических методов исследования и анализа, а также в учебный процесс кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби.

Апробация практических результатов работы. Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях, семинарах и форумах: Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 21-23 апреля 2010 года); международная научная конференция по аналитической химии и экологии (Алматы, 6-8 октября 2010 года); III Всероссийская научно-практическая конференция «Научное творчество XXI века» с международным участием

(Красноярск, октябрь 2010 г.); конференция посвященная празднованию Всемирного дня метрологии "Измерения в науке" (Астана, 2011 г.); II - Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов «Единство образования, науки и инноваций» (Усть-Каменогорск, 2011 г.); международная научно-практическая конференция «Дни науки - 2011» (Прага, 27 марта - 5 апреля 2011 года); International Conference – «244th ACS National Meeting», (Philadelphia, USA, August 2012).

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 10 научных работах, в том числе:

- в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 3 статьях, опубликованных в международных научных изданиях, имеющих по данным информационной базы компании Томсон Рейтер (ISI Web of Knowledge, Thomson Reuters) ненулевой импакт-фактор, или входящем в базу данных компании Scopus;

- в 5 материалах и тезисах международных и республиканских научных симпозиумов и конференций, из них в 3 материалах зарубежных конференции.

Личный вклад автора заключается в планировании, непосредственном выполнении аналитической части работы, интерпретации полученных данных, формировании окончательного варианта методик количественного определения углеводородов нефти, установлении их метрологических характеристик и норм оперативного контроля.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 114 страницах, состоит из введения, 4 разделов, заключения, списка использованных источников из 140 наименований, 3 приложений и включает 16 таблиц, 31 рисунок.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Проблема загрязнения нефтяными углеводородами в Казахстане

Нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленности являются одними из главных составляющих казахстанской экономики. Однако в результате нефтедобычи и ее переработки происходят накопление нефтеотходов и нефтешламов, разливы буровых растворов и пластовых вод, которые представляют большую опасность для среды обитания человека и живой природы [1].

В Казахстане, среди зон экологического напряжения, особое место занимает часть Прикаспийского региона Атырауской области. Атырауская область Республики Казахстан является самым крупным нефтедобывающим и нефтеперерабатывающим районом (на промыслах Восточного Прикаспия добывается более 60% всей казахстанской нефти и более 50% газа). Вследствие деятельности действующих в регионе крупнейших нефтегазовых комплексов компании «Тенгизшевройл», разработки месторождения Кашаган компанией «Аджип ККО», реконструкции Атырауского НПЗ, эксплуатации трубопровода КТК («Тенгиз-Новороссийск») в регионе сложилась довольно сложная экологическая обстановка [2]. Наряду с современными нефтепромысловыми гигантами эксплуатируются и старые месторождения, разрабатываемые с 1911 г. – Доссор, Макат, Сагиз, Искине, Байнеопас, Косчагыл и др. Нарастание добычи нефти и газа, высокая агрессивность извлекаемого сырья негативно влияют на всю экосистему региона. Идет процесс интенсивного загрязнения атмосферы, поверхностных вод, атмосферных осадков, снежного покрова, а через них почвенного и растительного покрова, в которых накапливаются углеводороды нефти, тяжелые металлы, радионуклиды и другие вредные вещества.

В соответствии с материалами Международной конвенции по оценке воздействия нефти и газа на окружающую среду (1981 г) эти территории отнесены к экологически опасным зонам для биоты.

Негативное влияние нефтяного загрязнения характеризуется:

- нарушением естественных ландшафтов местности и потерей сельскохозяйственных земель;
- нарушением в нефтезагрязненных почвах важнейших генетических показателей: изменение естественного морфологического профиля, химических и биологических свойств, формирование плотных битумных корок, непроницаемых для корней растений и микроорганизмов;
- загрязнением воздушного бассейна, вследствие испарения углеводородов вокруг нефтепромыслов;
- загрязнением промышленных зон нефтепромыслов сероводородом, меркаптанами, аммиаком, сернистым ангидридом и другими токсичными веществами, вызывающими у живых организмов серьезные заболевания;
- повышением уровня подземных вод и, как следствие, образованием мелких засоленных озер;

– изменением плотности, уменьшением прозрачности воды, гибелью рыбы, водоплавающих птиц и мелких животных.

Загрязнение почв углеводородами нефти отмечено на территориях всех нефтегазовых промыслов Атырауской области, на всех стадиях разработки месторождений, начиная с поискового бурения, строительства нефтегазодобывающих скважин, эксплуатации, транспортировки сырья, кончая условиями их хранения.

Наиболее активное воздействие на природную среду происходит не только в пределах территорий самого нефтяного месторождения, но и в границах транспортных систем (в первую очередь магистральных нефтепроводов). В результате аварийных нефтяных разливов и накопления нефтяных отходов (полигонов нефтешламов, замазученного грунта и др.) происходит существенное загрязнение почв, поверхностных и грунтовых вод.

На сегодняшний день почва Восточного Прикаспия, загрязненная нефтью, представляет собой сложную и многоплановую экологическую проблему. Источниками нефтяного загрязнения служат аварии на скважинах, нефтепроводах и других технических объектах. Загрязнение почв и водоемов также происходит при добыче нефти (фонтанирование скважин), ее транспортировке (прорыве нефтепроводов, аварийных разливах, нарушении герметичности транспортных средств), переработке и хранении (разгерметизация и аварии на нефтехранилищах).

Известно, что почва является одним из наиболее уязвимых компонентов биосферы и ее можно рассматривать как промежуточную среду между водной и воздушной субстанциями. Изучение почвенного покрова на разных месторождениях Атырауской области показало, что воздействие нефти и нефтепродуктов приводит к негативным изменениям физико-химических и химических свойств почвы. Глубина нефтяного загрязнения на старейших нефтепромыслах Доссор, Макат, Искене, Косчагыл и др. достигает до 5-10 м [3-4].

По экспертным оценкам на нефтепромыслах теряется до 3,5 % от всего объема добываемой нефти, причем большая часть выделяемых загрязняющих веществ (до 75 %) поступает в атмосферу, 20 % - в водные источники и 5 % - в почву.

На сильно нарушенных участках обнажаются и образуются такыровидные и такырные поверхности, усиливаются процессы засоления. Данные гранулометрического состава техногенно-нарушенных почв свидетельствуют о высокой степени распыления, пылевато-иловатом составе гумусового горизонта и возрастании степени карбонатности почв. По данным химических анализов почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами, установлено, что в нефтезагрязненных почвах в 1,5-2,0 раза меньше накапливается нитратного азота, снижается рН почвенного раствора и интенсивность ферментной активности почвы. Таким образом, нефть, попадая в почву, приводит к значительным, а порой и к необратимым изменениям, при этом усиливаются нежелательные природные процессы, такие как: эрозия почв,

дефляция, криогенез [5-6]. ПДК нефтепродуктов для почвы составляет 0,1 мг/кг [7].

Нефтепродукты также относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные и грунтовые воды. Большая часть нефтепродуктов поступают в поверхностные и грунтовые воды при транспортировании нефти, с хозяйственно-бытовыми водами со сточными водами предприятий. В момент поступления в воду масса нефтепродуктов сосредоточена в пленке. В течение времени происходит перераспределение между основными формами миграции, направленное в сторону повышения доли растворенных, эмульгированных, сорбированных нефтепродуктов [8].

В настоящее время экосистема Каспийского моря является довольно чувствительной экосистемой и оценивается как предкризисная и может ухудшиться в результате крупномасштабного вторжения в природную среду планируемого освоения мелководий северо-восточной части для добычи нефти. За последние десятилетия под воздействием антропогенных и биохимических факторов резко ухудшилось состояние экосистем в целом, и особенно северо-восточной части моря.

Существует несколько предпосылок высокого уровня загрязнения Каспия. К ним относятся наличие значительных запасов углеводородного сырья под дном моря, высокая плотность населения и промышленности, интенсивное сельскохозяйственное освоение в долинах впадающих рек, отсутствие четко выраженного геохимического барьера «река-море», замкнутость бассейна и др. Так в результате естественных процессов (грязевулканическая деятельность, разложение органики на дне и т.п.) некоторое количество таких загрязнителей как нефть и фенолы попадает в морскую воду. Загрязнение нефтью наносит жестокий удар по биологическому равновесию моря: пятно не пропускает солнечные лучи, замедляет обновление кислорода в воде и снижается биологическая продуктивность. Таким образом ядовитые компоненты нефти становятся причиной гибели рыбы, морских птиц, отрицательно влияют на вкусовые качества мяса морских животных. С увеличением содержания добываемой нефти опасность отравления ею возрастает. Для водных образцов принятое ПДК суммарного содержания нефтепродуктов составляет 0,05 мг/л [7]. Нефть – это продукт длительного распада, довольно быстро покрывающий поверхность вод плотным слоем нефтяной пленки, которая препятствует доступу воздуха и света. Со временем концентрация нефти в воде под действием испарения наиболее летучих компонентов, растворения, окисления, эмульгирования и биодеградациии уменьшается. Окисленная нефть оседает на дно водоемов. В результате, нефтяное загрязнение нарушает многие естественные процессы и взаимосвязи, существенно изменяет условия обитания всех видов живых организмов и накапливается в биомассе.

Таким образом, в связи со сложившейся экологической ситуацией в Прикаспийском регионе Казахстана необходим постоянный контроль за состоянием окружающей среды, так называемый эколого-аналитический

контроль. Такой вид контроля имеет две функции: аналитическую, ответственную за получение представительной и достоверной экологической информации, управленческую, которая заключается в подготовке законов, норм, правил, обеспечивающих экологическую безопасность контролируемых объектов, и проверку выполнения принятых решений. Вторая функция эколого-аналитического контроля является деятельностью государственных органов, экологических организации и предприятий, в то время как первая функция, предполагающая проведение измерений, наблюдений, исследований объектов, несомненно, непосредственно связана с работой химико-аналитических лабораторий, основными функциями которых является текущий количественный контроль регламентированных показателей качества и безопасности на производстве, в быту, сфере услуг и пр., а также развитие методологической базы, разработка и внедрение в практику новых улучшенных методик анализа разнообразных объектов окружающей среды.

1.2 Метрологические особенности экологического контроля

Экологический контроль – это контроль за охраной и состоянием окружающей среды. Экологический контроль является главной областью применения тест – методов. Метрологические особенности контроля детально изложены в [9].

Экологический контроль – это процесс определения соответствия измеренного значения параметра природного объекта или его части (пробы) установленным экологическим нормативам, а также соответствия измеренного обобщенного показателя эталону. Эталоном может быть образец сравнения или статистически определяемая «норма». Объектом экологического контроля является экосистема или проба, определяемые характеристики которой позволяют оценить качество этой экосистемы.

Контроль и измерения тесно связано друг с другом, близки по своей информационной сущности и содержат ряд общих операции (например, сравнение, измерительное преобразование). В то же время процедуры во многом различаются:

1. результатом измерения является количественная характеристика, а контроля - качественная;

2. измерение осуществляется в широком диапазоне измеряемой величины, а контроль - обычно в пределах небольшого числа возможных состояний;

3. контрольные приборы, в отличие от измерительных, применяют для проверки состояния объектов, параметры которых изменяются в узких пределах;

4. основной характеристикой качества процедуры является *точность*, а процедуры контроля - *достоверность*.

На практике большое распространение получил так называемый *допусковой контроль*, суть которого состоит в определении значения контролируемого параметра объекта и сравнение полученного результата с заданными граничными допустимыми значениями .

Допусковой контроль состояний различают по расположению зоны контролируемого состояния:

- ниже допускаемого значения ($X < X_n$)
- выше допускаемого значения ($X > X_b$)
- между верхним и нижним допускаемыми значениями ($X_n < X < X_b$)

В связи с этим, результатом контроля является не число, а одно из взаимоисключающих утверждений:

- результат контроля - «годен» или «норма», т.е. контролируемая характеристика (параметр) находится в пределах допускаемых значений;
- результат контроля - «не годен» или «аномалия», т.е. контролируемая характеристика (параметр) находится за пределами допускаемых значений.

Решение «годен» должно приниматься , если выполняется условие $X_n \leq X \leq X_b$ где X , X_o , X_n - истинное значение и допускаемые верхнее и нижнее значения контролируемого параметра. На самом деле с допускаемыми значениями X_n и X_b сравнивается не истинное значение X (поскольку оно неизвестно), а его оценка X_o полученная в результате измерений. Значение X_o отличается от X на величину погрешности измерения $X = X_o \pm \Delta$. Решение «годен» при проведении контроля принимается при выполнении неравенства $X_n \leq X \leq X_b$. Отсюда следует, что при допуском контроле возможны четыре исхода.

1. Принято решение «годен», когда значение контролируемого параметра находится в допускаемых пределах, т.е. имели место события $X_n \leq X \leq X_b$ и $X_n \leq X_o \leq X_b$.

2. Принято решение «не годен», когда значение контролируемого параметра находится вне пределов допускаемых значений, т.е. имели место события $X < X_n$ или $X > X_b$ и $X_o < X_n$ или $X_o > X_b$.

3. Принято решение «не годен», когда истинное значение контролируемого параметра лежит в пределах допускаемых значений, т.е. имели место события $X_o < X_n$ или $X_o > X_b$ и $X_n \leq X \leq X_b$, забракован качественный объект. В этом случае принято говорить, что имеет место ошибка первого рода.

4. Принято решение «годен», когда истинное значение контролируемого параметра лежат вне допускаемых пределах, т.е. имели место события $X < X_n$ или $X > X_b$ и $X_n \leq X \leq X_b$.

Ошибка первого и второго рода имеют разное значение для инспекторов и природопользователей. Ошибка первого рода «ложные срабатывания

датчиков» ведут к прямым потерям инспекторов, так как ошибочные признание негодным в действительности качественного объекта приводит к дополнительным затратам на детальное исследование отобранных проб. Ошибки второго рода непосредственно сказываются на природопользователе, так как он получает ложную информацию. И даже если ложная информация вполне устраивает инспектируемого природопользователя, то незамеченное негативное воздействие на экосистему, незамеченное превышение нормативов содержания опасных веществ - это угроза экологической безопасности.

Важнейшей задачей планирования контроля является выбор оптимальной точности измерения контролируемых параметров. При завышении допускаемой погрешности измерения уменьшается стоимость средств измерения, но увеличиваются вероятности ошибок при контроле, что в конечном итоге приводит к потерям. При занижении допускаемой погрешности стоимость средств измерений возрастает, вероятность ошибок контроля уменьшается, что приводит к росту затрат на экологический контроль. Очевидно, что существует некоторая оптимальная точность, соответствующая минимуму суммы потерь от роста угрозы экологической безопасности и стоимости контроля. Это не вызывает сложности, поскольку экологический риск (мера экологической безопасности) рассматривается многими авторами, как произведение вероятности негативного события на ожидаемый ущерб от этого события [9,10], то есть, имеет размерность денежных единиц.

Приведенные четыре исхода при допусковом контроле позволяют осуществить целенаправленный поиск таких значений погрешности измерения, которые при заданных верхнем и нижнем значениях контролируемого параметра обеспечили бы допускаемые значения вероятности ошибок первого и второго рода или соответствующих рисков. Этот поиск может производиться путем численного или графического интегрирования. Таким образом, для рационального выбора точностных метрологических характеристик средств измерения, используемых при проведении экологического контроля, в каждом конкретном случае следует задавать допускаемые значения вероятностей ошибок первого и второго рода.

1.3 Методики анализа суммарного содержания углеводородов нефти в объектах окружающей среды

Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды является достаточно сложным процессом, так как они представляют собой не одно определенное вещество, а сложную смесь множества разных соединений, к тому же не имеющую постоянного состава. Анализ природных объектов на наличие в них нефтепродуктов зачастую предполагает определение в них суммарного содержания углеводородов нефти. В связи с этим определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды, должно обеспечивать получение суммарного аналитического сигнала, соответствующего большой

группе веществ, перекрывающий весь мыслимый спектр по летучести, полярности и специфическим химическим свойствам. Под определение "нефтепродукты" попадают не только нефть и продукты ее первичной переработки, но и продукты нефтехимических производств. В 1968 г. рабочая группа экспертов стран СЭВ по унификации методов анализа природных и сточных вод в практических целях приняло решение считать нефтепродуктами лишь составную часть сырой нефти и продуктов ее переработки, которая представляет собой неполярные и малополярные соединения, растворимые в гексане или четыреххлористом углероде. Это понятие включает алифатические, циклические и ароматические углеводороды, которые по сумме составляют 70-90% нефти и нефтепродуктов [11-12]. Введение данного определения упростило задачу проведения химико-аналитического контроля нефтяного загрязнения объектов окружающей среды, поскольку появилась возможность применять интегральные методы.

Методы анализа нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды можно разделить на фотоколориметрические, хроматографические, оптические, спектральные, рентгеноспектральные, масс-спектрометрические, спектроскопические, методы ядерного и электронного парамагнитного резонансов, комбинированные и специальные химические, основанные на косвенном определении углеводородов, после их перевода в CO_2 , включающие титриметрию, фотометрию, потенциометрию, кулонометрию, кондуктометрию и др. Основным и важным этапом большинства этих аналитических методик является пробоподготовка, которая включает несколько методических приемов, таких как отделение мешающих определению веществ, экстрагирование анализируемого компонента из пробы, концентрирование, перевод в удобную форму для проведения количественного определения. Поэтому данный этап является самым трудоемким, что сказывается на общей продолжительности анализа. Однако корректное проведение пробоподготовки необходимо для получения достоверных результатов определений, но в то же время на сегодняшний день химики-аналитики при разработке новых методик стремятся к сокращению указанных стадии для экономии времени анализа.

1.3.1 Отбор проб

Для различных объектов окружающей среды достоверность определения нефтяных загрязнений во многом зависит от способа пробоотбора. Отбор проб в каждом случае строго индивидуален и определяется целями, задачами и характером исследования, однако общие требования к отбору проб определенных объектов нормированы законодательством.

Основная цель любого пробоотбора – получить представительную порцию образца. Для обеспечения получения надежных результатов необходима стратегия пробоотбора, включающая в себя детальный план.

Начинать пробоотбор можно только после того, как получены ответы на все поставленные вопросы эффективной стратегии пробоотбора.

Вода

Методология отбора проб для определения нефтяных загрязнений в водной среде описаны в работах [13-15].

Наиболее распространенным методом пробоотбора является отбор проб воды в герметичную емкость. Одним из основных и общих требований к отбору проб воды является отсутствие воздуха в наполняемой емкости во избежание протекания возможных процессов окисления.

Однако схемы отбора проб воды могут существенно различаться в зависимости от определяемого загрязнителя, а также от типа водного источника (питьевая, сточная, грунтовая и т.д.).

Согласно методике пробоотбора могут потребоваться специальные условия:

- 1) использование специальных инертных резервуаров;
- 2) добавка определенных реагентов для консервирования;
- 3) определенная температура хранения;
- 4) ограниченное время хранения;
- 5) другие специальные требования.

Несоблюдение условий, указанных в методике, может значительно повлиять на точность выполняемого определения. В этом плане для отбора водных образцов, загрязненных нефтепродуктами, удобны патроны или колонки с сорбентами, которые пригодны для концентрирования микропримесей из больших объемов воды, что обеспечивает улучшение метрологических характеристик анализа.

Почва

Отбор проб почв является также важным этапом, который влияет на контроль общего и локального загрязнения почвы в районах воздействия промышленных, сельскохозяйственных, хозяйственно-бытовых и транспортных источников загрязнения [18,19].

Отбор проб почвы осуществляется, как правило, в специальные контейнеры, либо в пакеты.

В зависимости от определяемых веществ, а также типа почвы могут предъявляться дополнительные требования к пробоотбору:

- 1) специальный материал контейнера для отбора;
- 2) температура хранения;
- 3) дополнительная обработка образца реагентом.

При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, закрывающиеся герметично крышками. Однако процесс пробоотбора почв загрязненных нефтяными углеводородами отличается от других объектов.

Для определения уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами, целесообразно начинать с изучения морфологии почвенного профиля и определения количественного содержания загрязнителей в почвенных образцах [20].

1.3.2 Подготовка проб к анализу

Подготовка проб к анализу следует за пробоотбором и предшествует непосредственно определению. В связи с бурным развитием и совершенствованием приборной базы в настоящее время в анализе объектов окружающей среды одной из наиболее важных и трудоемких стадий является пробоподготовка. Наибольшая часть ошибки всего анализа в основном приходится именно на подготовку проб.

К основным требованиям пробоподготовки относится минимизация потерь определяемых веществ, времени и материальных затрат, а также увеличение чувствительности и селективности определения.

Перечисленные факторы также зависят друг от друга. Например, сокращением числа стадий можно уменьшить потери определяемого вещества, однако это может привести к потере чувствительности и селективности метода.

Как правило, пробоподготовка включает в себя следующие стадии:

- извлечение;
- очистка;
- дериватизация;
- концентрирование.

Однако данная классификация является условной, поскольку в зависимости от конкретной методики, последовательность этих стадии может меняться, повторяться, быть интегрирована одна в другую или вообще отсутствовать.

В мировой аналитической практике используются следующие виды извлечения загрязнителей из твердой матрицы:

- перемешивание с растворителем на встряхивателе;
- экстракция в аппарате Сокслета;
- экстракция суперкритическим флюидом;
- экстракция в ультразвуковом поле;
- термодесорбция.

Все перечисленные методы извлечения нашли свое применение, однако наиболее распространенными вследствие своей доступности являются первые два.

Когда твердый, либо жидкий образец не может быть проанализирован напрямую проводится стадия извлечения. Так для извлечения нефтепродуктов из жидкой или твердой матрицы применяется экстракция органическим растворителем, избирательное растворение, хроматодистилляция и сорбционные методы. Для жидкостной экстракции и концентрирования углеводородов нефти и нефтепродуктов в качестве экстрагентов наиболее часто применяются такие вещества, как хлороформ, четыреххлористый углерод, тетрахлорметан, фреон, петролейный эфир, ацетон, гексан. Затем для отделения от полярных соединений практически во всех известных методиках полученный экстракт пропускают через колонку с окисью алюминия. Далее для количественного определения нефтепродуктов применяют различные методы,

такие как гравиметрия, ИК- и УФ-спектроскопия, флуориметрия, хроматография.

Неотъемлемой частью пробоподготовки большинства методик анализа нефтепродуктов является концентрирование, с широким применением различных типов экстракции. Сочетание концентрирования и количественного определения двух частей единого аналитического цикла, является весьма рациональным. Еще более перспективным является разработка методов анализа нефтепродуктов, которые исключали бы стадию пробоподготовки и обладали бы экспрессностью, но так же не уступали бы по точности.

1.3.3 Основные методы анализа нефтепродуктов

1.3.3.1 Гравиметрический метод анализа нефтепродуктов

Гравиметрический метод основан на экстракции нефтепродуктов из матрицы органическим растворителем, отгонке растворителя небольшим объемом, пропускании экстракта через колонку с сорбентом для отделения полярных соединений, упаривании элюата досуха и взвешивании остатка. Гравиметрический метод является стандартным методом [21] Международного комитета по стандартизации [22] и включен во многие руководства по анализу вод [22, 23]. Метод применяют преимущественно при анализе почв [24,25]. При анализе водных образцов несовершенство данного метода - это невысокая точность и низкий предел обнаружения (от 0,3-0,5 мг/л). Помимо этого метод требует больших объемов проб воды (3-5 дм³), расходует много реактивов и времени а также в результате потери летучих компонентов увеличивается погрешность. Хотя гравиметрический метод предназначен для сильно загрязненных образцов содержащих нефтепродукты, несомненным достоинством данного метода является то, что не требуется предварительная градуировка средств измерений. Поэтому метод принят в качестве арбитражного.

1.3.3.2 Спектральные методы анализа нефтепродуктов

Метод инфракрасной спектрофотометрии

Для анализа нефтей и нефтепродуктов, среди методов исследования, большая роль принадлежит методу ИК-спектроскопии [26], т.к. ИК-спектроскопия - один из наиболее информативных и чувствительных методов анализа сложных смесей органических соединений, какими являются нефть и ее фракции. Метод инфракрасной спектрофотометрии основан на получении спектров поглощения экстракта нефтепродуктов в области 4000-600 см⁻¹. Методика анализа включает операцию экстракции нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеводородом [27-31] или хладоном [35,36] предварительное разделение нефтепродуктов путем пропускания экстракта через колонку с окисью алюминия [27-31] или флорисилом [32] и, при необходимости, осушении экстракта безводным сульфатом натрия. Превосходство данного метода в том, что он более чувствителен по сравнению

с весовым методом (предел обнаружения до 0,01 мг/дм³), позволяет определять летучие составляющие нефтепродуктов и использовать для градуировки стандартные смеси (гексан, изооктан, бензол) [34,35]. Однако, несмотря на ряд достоинств, ИК-метод определения нефтепродуктов имеет недостатки, такие как, трудоемкость, большие затраты времени, неэкологичность, обусловленная применением высокотоксичных растворителей.

Метод флуоресцентной спектроскопии

Метод основан на измерении интенсивности флуоресценции экстракта, возникающей в результате оптического возбуждения. Метод флуориметрического анализа нефтепродуктов заключается в экстракции нефтепродуктов гексаном и очистке. Следует учитывать что при анализе нефтепродуктов, в формировании аналитического сигнала участвуют только ароматические углеводороды [36]. Так как ароматические углеводороды обладают различными условиями возбуждения и регистрации флуоресценции, наблюдается изменение спектра флуоресценции пробы а зависимости от длины волны возбуждающего света. При возбуждении в ближней ультрафиолетовой и видимой области спектра наблюдается очень сильная зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта [37], что делает непригодным использования флуориметрического метода для массовых аналитических измерений. Поэтому в большинстве случаев для этой цели выбирают $\lambda_{\text{возб.}} = 310$ нм, а градуировку проводят по хризену, флуоресценция которого возбуждается при той же длине волны, как и у многих флуоресцирующих веществ, содержащихся в сырой нефти и продуктах ее переработки [38-40].

Методики анализа нефтепродуктов флуориметрическим методом описаны в нормативных документах [41,42]. Метод отличается экспрессностью, высокой чувствительностью (0,5 мкг/дм³), малыми объемами анализируемой пробы.

Как отмечено в работе [43], в настоящее время методы количественного определения нефтяных компонентов в почвах разработаны недостаточно. Не существует универсального метода, удовлетворяющего требованиям доступности, безопасности, экспрессности и т.д.

Образцы сравнения для определения НП в почвах отсутствуют. В работе [44] для извлечения НП из почвы навеску пробы 0,5–5,0 г (использование навесок выше 5,0 г нежелательно из-за затруднения экстракции НП) помещают в коническую колбу и добавляют 10 см³ гексана, встряхивают на механическом встряхивателе в течение 10–15 мин (при комнатной температуре извлекается 95–97% НП). Полученный экстракт фильтруют через фильтр с “белой лентой” в мерную колбу на 25 см³. Экстракцию повторяют еще 2 раза порциями гексана 10 и 5 см³. Раствор в мерной колбе доводят гексаном до метки, перемешивают и фотометрируют при 200, 225 и 250 нм. Этот экспрессный и чувствительный спектрофотометрический метод позволяет определять разнообразные НП и их смеси в почвах после экстракционного извлечения гексаном. Относительные стандартные отклонения составляют 10%, 8% и 5% при содержании НП 70, 300 и 600 мг/кг, соответственно.

1.3.3.3 Хроматографические методы анализа нефтепродуктов

Для анализа нефти и нефтепродуктов наиболее эффективными являются хроматографические методы с различным детектированием: газовая хроматография (ГХ), газожидкостная хроматография (ГЖХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), тонкослойная хроматография (ТСХ) и другие.

Большие возможности хроматографии способствовали быстрому распространению и активному практическому применению этого метода для анализа таких сложных объектов, как нефть и продукты нефтепереработки. Данный метод с высокой степенью точности позволяет не только определять суммарное содержание этих приоритетных загрязнителей, но и идентифицировать индивидуальные органические загрязнители в сложных смесях углеводородов нефтяного происхождения, которые являются экологически наиболее опасными.

Газовая хроматография

Метод газовой хроматографии основан на различном распределении молекул разделяемых компонентов между движущейся газовой фазой и неподвижной фазой.

С использованием метода газовой хроматографии разработаны стандартные методики определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде, а так же их идентификации посредством сравнения полученных хроматорграмм с хроматограммами нефтепродуктов различных типов [46] (метод "отпечатков пальцев"). Идентификация углеводородов методом "отпечатков пальцев" позволяет сделать вывод о загрязнении объекта конкретным видом нефтепродукта, что приводит к упрощению процедуры установления источника загрязнения.

Метод [47] основан на разделении углеводородов нефти на неполярной фазе в режиме программирования температуры. Нефтепродукты экстрагируют из пробы органическими растворителями, экстракт очищают оксидом алюминия и анализируют. Аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с пика н-декана и кончая пиком н-тетраоктана. Нижняя граница диапазона $0,1 \text{ мг/дм}^3$, градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла.

Стандартный метод определения суммы неполярных и малополярных углеводородов [45] в питьевой, природных, сточных водах с концентрацией нефтепродуктов не менее $0,02 \text{ мг/дм}^3$ основан на экстракционном извлечении нефтепродуктов из пробы воды экстрагентом, очистке экстракта от полярных соединений сорбентом, анализе полученного элюата на газовом хроматографе, суммировании площадей хроматографических пиков углеводородов в диапазоне времен удерживания равным и (или) более н-октана (C_8H_{18}) и расчете содержания нефтепродуктов в воде по установленной градуировочной зависимости. Метод пригоден для анализа нефтепродуктов на уровне ПДК.

Газохроматографический метод идентификации и определения нефтепродуктов в природных и сточных водах позволяет установить

углеводородный состав и суммарное содержание нефтепродуктов, а также содержание в пробе воды отдельных нефтяных фракций и дает возможность с высокой точностью установить тип нефтепродукта [48,49].

Газожидкостная хроматография

Газожидкостная хроматография основана на хроматографическом разделении углеводородов экстракта нефтепродуктов на неполярной жидкой неподвижной фазе в режиме программирования температуры. Расчет фракционного состава выполняется на основании линейной зависимости между временем удерживания углеводородов и температурой их кипения [50-54]. Чувствительность метода в значительной мере зависит от типа используемого прибора и колонок (набивных или капиллярных) и колеблется в широких пределах (0,1-1,6 мг/дм³). Переход от набивных колонок к капиллярным позволяет получить большое количество (до сотен) хорошо разрешенных пиков, в основном алифатических углеводородов с прямой цепью и, частично, разветвленных углеводородов.

Для анализа суммарного содержания нефтепродуктов применение метода газожидкостной хроматографии не всегда оказывается оправданным, но его целесообразно использовать при установлении качественного состава нефтепродуктов и источника загрязнения [55-57].

Несовершенством метода является жесткое воздействие на пробу в ходе анализа. Высокие температуры, при которых ведется газохроматографический анализ, могут вызвать различного рода процессы хемосорбции, а также химические реакции (разложения, конденсации, полимеризации, циклизации и др.), существенно изменяющие не только количественный, но и качественный состав анализируемых компонентов, что неизбежно повлечет за собой и искажение результатов идентификации [58,59].

Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография в основном используется при идентификации тяжелых смазочных масел, моторных масел, топлив смазок, угольных остатков, входящих в состав сырой нефти и продуктов его переработки, а также при анализе сбросов очистных сооружений нефтеперерабатывающих предприятий. Метод основан на разделении компонентов смеси на отдельные зоны на пластинке с сорбентом в процессе движения по ней органического растворителя. Визуализацию и количественный обсчет пятен проводят, облучая пластинку УФ-светом. В аппаратном отношении тонкослойная хроматография (ТСХ) намного проще колоночной хроматографии. Для проведения анализа методом ТСХ не требуется ни насоса, ни приточного детектора, поскольку элюация совершается за счет движения жидкости в капиллярах, а хроматографические зоны легко обнаружить путем непосредственного прокрашивания тонкого слоя проявляющими реагентами [60-62].

Для экспрессной хроматографической идентификации и улучшения метрологических характеристик метода ТСХ, авторы [63,64] разработали так называемую «проточную тонкослойную хроматографию» (ПТСХ) с

непрерывным фотометрированием. В классическом ТСХ разделение завершается, когда растворитель достигает края пластинки, в ПТСХ растворитель движется через пластинку непрерывно и с постоянной скоростью. Детектирование компонентов смеси осуществляется непосредственно в слое сорбента в процессе разделения. С помощью ПТСХ можно не только определить содержание нефтепродуктов, но и определить их тип по сопоставлению относительных интенсивностей флуоресценции и поглощения. Метод является своеобразным сочетанием колоночной и тонкослойной хроматографии.

1.3.4 Прочие методы анализа нефтепродуктов

Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс

В связи с тем, что в составе нефти насчитывается более 1000 индивидуальных соединений идентификация хроматографических пиков представляет очень трудную задачу. Поэтому разработаны комплекс-танделы, состоящие из универсального высокоэффективного хроматографа и детектора в виде масс-спектрометра или ЯМР-спектрометра высокого разрешения [45,65]. Когда требуются высокая чувствительность и высокая селективность, использование масс-спектрометра в качестве детектора для хроматографии при анализе смеси нефтепродуктов наиболее эффективно.

Сочетание хроматографии с ЯМР устранило недостатки обоих методов – относительно низкую чувствительность метода ЯМР и трудности идентификации природы отдельных компонентов в классической хроматографии. Однако, внедрение такого метода в широкую практику имеет значительные трудности, обусловленные сложностью и высокой стоимостью аппаратуры, высокими требованиями к квалификации обслуживающего и научного персонала.

Существует метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭМС) с индукционной плазмой (ИНП) и масс-спектрометрии (МС) с ИНП для непосредственного анализа летучих углеводородов и нефтепродуктов [66].

Для экспресс-анализа нефтяных загрязнений в целях выявления их происхождения существует метод ЭПР. Метод может быть использован как оперативный простейший тест для определения происхождения нефти и как источник нефтяного месторождения ко всей гамме нефтепродуктов: от легких дистиллятов до тяжелых смазочных масел и остатков перегонки. Установлено, что легкие фракции не дают сигнала ЭПР, в этом случае наиболее результативным является метод ЯМР.

Регистрируемые спектры ЭПР в варианте нефть+почва близки к спектру исходной нефти. Отношение их интенсивностей отличается от исходного значительно меньше, чем в варианте экстракции из почвенных смесей. Отсюда следует, что задача идентификации нефтяных загрязнений воды, требует проведения серьезной работы по выбору и изучению относительной информативности различных параметров спектров ЭПР [67,68].

1.4 Стандартизированные методики определения нефтепродуктов в почве и воде, внесенные в Государственный реестр МВИ Республики Казахстан

С целью оценки уровня методической базы по химико-аналитическому контролю содержания нефтяных углеводородов в объектах окружающей среды был проведен поиск МВИ, который позволил дать характеристику имеющемуся методическому обеспечению.

В Государственный реестр методик количественного химического анализа РК внесены стандартные (официальные) методики определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде и почве, которые допущены и являются обязательными для применения в экологических анализах с метрологической оценкой результатов измерений (таблицы 1-2).

Таблица 1 – Сопоставление стандартизированных методик определения нефтепродуктов в почве по основным характеристикам применения

№	Источник (ГОСТ, МУК, ПНДФ и т.д.)	Пробоподготовка (экстрагирование, перемешивание, упаривание т.д.)	Диапазон определения	Характеристики		Ссылка
				Затраты за 1 анализ		
				Органических растворителей	Временные	
1	2	3	4	5	6	7
1	ПНДФ Ф 16.1.41-04 МВИ массовой концентрации НП в пробах почв гравиметрическим методом	Экстракция хлороформом, очитка экстракта от полярных соединений	20,0 - 50000 мг/кг	Хлороформ – 70 мл Гексан – 20 мл	1 ч 30 мин	[69]
2	РД 52.18.647-2003 Определение массовой доли НП в почвах. МВИ гравиметрическим методом	Экстракция хлороформом, очитка экстракта от полярных соединений	20 - 500000 мг/кг	Хлороформ – 95 мл Гексан – 25 мл	1 ч 10 мин	[70]
3	МУК 4.1.1956-05 Определение концентрации нефти в почве методом ИКС	Экстракция ССl ₄ , очитка экстракта от полярных соединений	20-7000 мг/кг	ССl ₄ -100 мл	70 мин	[71]
4	РД 52.18.575-96 Определение валового содержания НП в пробах почвы методом ИКС	Экстракция ССl ₄	25-950 млн ⁻¹	ССl ₄ -25 мл	6 ч 20 мин	[72]
5	ПНДФ Ф 16.1;2.2.22-98 МВИ массовой доли НП в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИКС	Экстракция ССl ₄ , очитка экстракта от полярных соединений	50-100000 мг/кг	Хлороформ – 40 мл	3 ч	[73]
6	ПНДФ Ф 16.1.21-98 МВИ массовой доли НП в пробах почвы флуориметрическим методом	Экстракция хлороформом, очитка экстракта от полярных соединений	0,005-20 мг/г	Хлороформ – 15 мл Гексан – 15 мл	35 мин	[74]

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
7	СТ РК 1098-2002 ПФА-ГХ метод определения газовой составляющей НП (метан, этан, этилен, пропан, пропилен изо и п-бутан)	Перемешивание и извлечение равновесной паровой фазы	0,0001-1%	-	25 мин	[75]
8	ГОСТ 54039 Экспресс-метод ИКС для определения количества и идентификации загрязнения почв НП	Измерение интенсивности оптического излучения, отраженного от исследуемого образца в ближней ИК области спектра (800-2400 нм)	0,1-10,0%	-	15 мин	[76]

Представленные методики определения нефтепродуктов в почве и воде (таблицы 1-2) очень трудоемкие на стадии пробоподготовки и включают экстракцию, очистку от полярных соединений, концентрирование. Методики не автоматизированы, требуют больших временных затрат (от 15 до 380 минут) и использование токсичных растворителей, таких как CCl_4 , хлороформ, гексан. Расход данных растворителей варьирует в пределах от 25 до 120 мл, а необходимость концентрирования упариванием, либо реэкстракции (в случае ИК-спектрометрии) приводит к значительным объемам выбросов токсичных веществ в атмосферу.

Применение методик, основанных на ИК спектрометрии является проблематичным в связи с тем, что используемый в качестве «непоглощающего» растворителя тетрахлорид углерода относится к озонразрушающему веществу, поэтому его использование запрещено. Основным недостатком методик на основе флуориметрии является их невысокая селективность.

Поэтому из представленных стандартных методик определения НП в почве наиболее эффективным и экологически безопасным является экспресс-метод на основе метода ИК – спектроскопии (ГОСТ 54039), основанный на измерении интенсивности оптического излучения, отраженного от исследуемого образца в ближней инфракрасной области спектра. В данной методике не используются растворители, что делает анализ экологически безопасным и время анализа всего лишь 15 минут. Методика СТ РК 1098-2002 на основе парофазного газохроматографического метода также является экспрессной, однако позволяет определять только газовую составляющую нефтепродуктов (метан, этан, этилен, пропан, пропилен изо и п-бутан).

Таблица 2 – Сопоставление стандартизированных методик определения нефтепродуктов в водных образцах по основным характеристикам применения

№	Источник (ГОСТ, МУК, ПНДФ и т.д.)	Пробоподготовка (экстрагирование, перемешивание, упаривание т.д.)	Диапазон определе- ния	Характеристики		Ссылка
				Затраты за 1 анализ		
				Органических растворителей	Временные	
1	ПНДФ Ф 14.1:2. 116-97 МВИ массовой концентрации НП в пробах природных и очищенных сточных вод (гравиметрический метод)	Экстракция хлороформом или CCl ₄ , очитка экстракта	0,3-50 мг/л	Хлороформ или CCl ₄ - 120 мл п-гексан - 2 мл	3 ч 30 мин	[77]
2	РД 52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод (ИКС-определение нефтепродуктов)	Экстракция CCl ₄	0,1-1,0 мг/л	CCl ₄ -25 мл	3 ч	[78]
3	ПНДФ Ф 14.1:2. 62-96 МВИ массовой концентрации НП в природных и очищенных сточных водах со спектрофотометрическим окончанием	Экстракция хлороформом или CCl ₄ , очитка экстракта	0,02-2,0 мг/л	Хлороформ или CCl ₄ - 20 мл н-гексан - 25 мл	1 ч 20 мин	[79]
4	ПНДФ Ф 14.1:2.5-95 МВИ массовой концентрации НП в природных и сточных водах методом ИКС	Экстракция CCl ₄ , очитка экстракта	0,05-50 мг/л	CCl ₄ – 45 мл	1 ч 20 мин	[80]
5	МУК 4.1.1013-01 Определение массовой концентрации НП в воде (ИК-фотометрия)	Экстракция CCl ₄ , очитка экстракта	0,02-2,00 мг/л	CCl ₄ – 15 мл	50 мин	[81]
6	ГОСТ 51797 Вода питьевая. Методика определения содержания НП методом ИКС	Экстракция CCl ₄ или хладон 113, очитка экстракта	0,05-50 мг/л	CCl ₄ или хладон 113 - 40 мл	45 мин	[82]
7	РД 52.24.476-2007 Массовая концентрация НП в водах. МВИ ИК-фотометрическим методом	Экстракция CCl ₄ , очитка экстракта	0,04-2,0 мг/л	CCl ₄ – 20 мл	25 мин	[83]
8	ПНДФ Ф 14.1:2. 129-98 МВИ массовой концентрации НП в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом	Экстракция гексаном	0,005-50 мг/л	Гексан – 15 мл	10 мин	[84]
9	ГОСТ Р 52406 – 2005 Вода. Определение НП методом ГХ	Экстракция гексаном	0,02-10 мг/л	Гексан – 50 мл	2 ч	[85]
10	МВИ-05-94 МВИ содержания НП в природных и сточных водах методом ГХ/ПВД	Экстракция н-гексаном, очитка экстракта	0,1-10,0 мг/л	Гексан – 25 мл	2 ч 30 мин	[86]

Приведенные в таблице 2 методики определения суммарного содержания нефтепродуктов применяются в экологическом анализе водных образцов. Методики, основанные на гравиметрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании неполярных и малополярных углеводородов нефти. В случаях, когда необходима информация о качественном составе нефтепродуктов в образцах воды, применяют методики на основе газовой хроматографии (МВИ-05-94 и ГОСТ Р 52406 – 2005) несмотря на тот факт, что данные методики весьма дорогостоящие, трудо-

время затратные и требуют больших объемов органических растворителей (25-50 мл).

Из представленных в таблице 2 методик ПНД Ф 14.1:2.129-98, основанная на флуориметрическом определении, является самой экспрессной и не нуждается в большом количестве растворителей (всего 15 мл). Однако методика не обеспечивает достаточной селективности определения и позволяет зарегистрировать лишь отклик алкилбензолных соединений, массовая доля которых в нефти составляет порядка 20%.

Таким образом, различные методики анализа нефтезагрязненных почв и водных образцов, внесенные в Государственный реестр МВИ РК, недостаточно информативны и не всегда отражают реальную картину для точной диагностики нефтезагрязнения. Выбор наиболее целесообразного и рационального метода качественного и количественного определения нефтяных углеводородов в объектах окружающей среды из большого многообразия методов представляет сложную, но необходимую в практическом отношении задачу, имеющую большую социальную и экономическую значимость.

1.5 Новые подходы к пробоподготовке

Как показано выше, пробоподготовка в классических методиках определения органических загрязнителей является наиболее трудо- и времязатратным этапом анализа, в ходе которого используются большие объемы токсичных органических растворителей, выбрасываются токсичные соединения в атмосферу и образуются большие объемы токсичных отходов.

Основные исследования в области совершенствования методов пробоподготовки нацелены на:

- снижение объемов и токсичности растворителей;
- снижение трудо- и временных затрат;
- миниатюризацию;
- полную либо частичную автоматизацию;
- интегрирование со стадией пробоотбора и измерения.

В связи с этим в настоящее время широкое распространение и развитие получили такие методы пробоподготовки, которые сочетают в себе все выше перечисленные стадии, автоматизируются и легко интегрируются с ГХ- и ВЭЖХ-системами, наиболее широко используемыми при анализе органических загрязнителей в объектах окружающей среды.

К этим методам относятся твердофазная микроэкстракция (SPME), продувка и улавливание (Purge and Trap), парофазный анализ (Headspace), системы криоконцентрирования, термодесорбция и др. [87-91].

Благодаря использованию этих систем значительно повышается чувствительность определения, уменьшается время анализа и затраты на реактивы. Возможность автоматизации процесса уменьшает ошибку анализа за счет уменьшения влияния человеческого фактора.

Динамический парофазный анализ

Метод продувки и улавливания (динамический парофазный анализ) основан на продувке через водный либо твердый образец инертного газа, улавливании летучих веществ на сорбенте, их десорбции при нагревании сорбента и переносе в хроматографическую колонку. Этот метод полностью интегрируется с ГХ или ГХ/МС системой, а также может быть автоматизирован с использованием автодозаторов. Метод продувки и улавливания рекомендован US EPA для определения содержания летучих веществ в питьевой воде, почве и мусоре [92]. Среди преимуществ метода стоит отметить возможность достижения высокой степени концентрирования аналитов. Однако у этого метода имеется множество недостатков, среди которых основным является сложность очистки системы от больших количеств аналита.

Парофазный анализ применяется для определения летучих и полулетучих органических веществ и является наиболее быстрым и наименее сложным из всех автоматизированных систем, интегрируется с ГХ или ГХ/МС системой. Этот метод получил очень широкое распространение для анализа биологического материала. Среди недостатков следует отметить необходимость нагревания образца до высоких температур, что ограничивает его использование термически стабильными веществами.

Твердофазная микроэкстракция

Метод твердофазной микроэкстракции разработан в 1989 году Артуром и Павлишиным из Университета Ватерлоо (Канада) и является одним из наиболее популярных и эффективных методов пробоподготовки [93]. Метод основан на экстракции органических соединений из образца микрополимерным покрытием с последующей их десорбцией в аналитическом приборе (рис. 1).

Метод твердофазной микроэкстракции получил широкое развитие в аналитической практике благодаря таким его особенностям, как [94-95]:

- отсутствие необходимости в токсичных органических растворителях;
- высокая степень концентрирования неполярных соединений на микропокрытии;
- высокая конечная чувствительность метода;
- при экстракции из газовой фазы на волокне концентрируются лишь летучие и полулетучие соединения [96];
- полная автоматизируемость;
- простая регенерация микропокрытия;
- низкая стоимость в пересчете на 1 анализ;
- возможность интеграции процессов пробоотбора, пробоподготовки и анализа [97,98].

Теория метода и возможности применения ТФМЭ для извлечения и концентрирования микропримесей загрязняющих веществ из различных матриц изложены в обзорах [92,99,100].

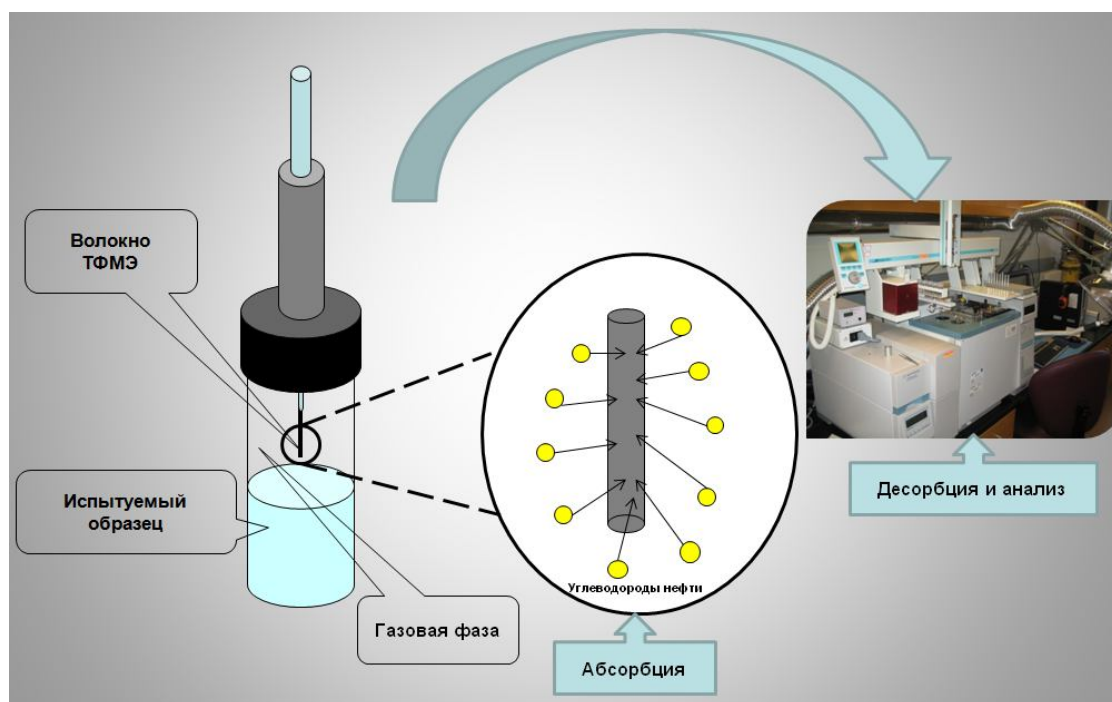


Рисунок 1 – Ход пробоподготовки с использованием твердофазной микроэкстракции

Достоинства ТФМЭ очевидны: это простой и быстрый способ извлечения и ввода в хроматограф. Селективность ТФМЭ определяется природой полимерной жидкости, наносимой на кварцевое волокно, что позволяет, например, отделить в процессе пробоподготовки полярные вещества от неполярных, реакционноспособные от инертных и т.д. Такой селективный отбор способствует повышению надежности идентификации контролируемых компонентов.

Экспрессное определение в воде алкилбензолов может быть выполнено методом парофазного анализа после ТФМЭ-пробоподготовки. Такое определение позволяет достичь C_H на уровне наногаммов. Ту же смесь, после ТФМЭ, но с углеродным сорбентом на кварцевой нити, можно анализировать методом ГХ/МС с непосредственным вводом аналита в хроматографическую колонку [101,102].

Авторами [103] были проведены исследования по определению возможности применения быстрого, неразрушающего аналитического метода ближней ИК-спектроскопии (БИКС) в анализе загрязненных почв на общее содержание углеводородов нефти. Углеводороды в образцах почвы, загрязненной дизельным топливом, определяли методом твердофазной микроэкстракции-газовой хроматографии. Такие же образцы потом были проанализированы методом ближней ИК-спектроскопии в области 1100-2498 нм. Калибровочные графики строили опираясь на спектральные данные БИКС и данные по химическому составу, полученные методом ТФМЭ-ГХ, используя ступенчатую множественную линейную регрессию. Зависимости линейной

регрессии между справочными данными и данными, полученными методом БИКС, имели коэффициент корреляции, равный 0,68 и 0,72. Эти данные показывают, что сочетание БИКС и ТФМЭ-ГХ является перспективным методом быстрого количественного определения углеводородов нефти в почве. Основной трудностью в разработке методологии определения остатков углеводородов в почве является выветривание таких остатков.

Мария Лломпарт и др. [104] исследовали применение твердофазной микроэкстракции из газовой фазы в качестве метода концентрирования и подготовки проб для анализа летучих и полунлетучих загрязнителей в образцах почвы. Пробы почвы смешивали с растворителем, а волокно ТФМЭ помещали в газовую фазу над образцом, волокно десорбировали в устройстве для ввода проб в газовый хроматограф и проводили анализ проб. Поскольку перенос загрязнителей из почвы на волокно ТФМЭ включал в себя четыре отдельные фазы (почва-растворитель-газовая фаза и покрытие волокна), исследовали факторы, влияющие на распределение аналитов. Используя выдержанную искусственно загрязненную садовую почву, опробовали различные растворители (как органические, так и водные) для повышения полноты переноса загрязнителей из твердой матрицы в газовую фазу. Авторами было обнаружено, что простое добавление воды достаточно для достижения целей в анализе целевых летучих органических соединений (ЛОС) в почве. Добавление 1 мл воды к 1 г почвы приводит к максимальному отклику. Без добавления воды наблюдали низкий отклик вследствие того, что целевые ЛОС не полностью переходят из матрицы. Также авторами было исследовано влияние объема газовой фазы и добавления соли. Точность и линейность метода ТФМЭ из газовой фазы оказались лучше, чем у метода автоматизированной экстракции из газовой фазы. Метод ТФМЭ из газовой фазы также показал значительное повышение в отклике. Пределы обнаружения и определения ЛОС в почве были на уровне нг/г.

Твердофазная микроэкстракция также была использована в разработке метода [105] анализа ряда целевых органических соединений в пробах почвы с территории свалок. Выбранные аналиты, включая ароматические углеводороды, хлорированные углеводороды и ненасыщенные соединения, были абсорбированы напрямую из газовой фазы образца над слоем почвы на поверхности волокна из плавленого кварца. Стабильность и чувствительность методики экстракции проверяли при пяти температурах (22-60°C) с использованием волокна из полидиметилсилоксана толщиной 100 мкм. Калибровочные графики, которые получали, используя почву, загрязненную выбранными растворителями (0,5-30 мкг/г), были линейными; для трихлорэтилена – $r^2 = 0,992$, для бензола – $r^2 = 0,998$. ТФМЭ использовали для анализа образцов городской свалки, где отбирали пробы из 8 участков на разной глубине. В результате анализа были обнаружены ксилол (максимально 2,8 пг/г) и ряд других нецелевых органических загрязнителей.

В таблице 3 представлены работы зарубежных ученых, которые исследовали водные и почвенные образцы на содержание углеводородов нефти и нефтепродуктов методом ТФМЭ.

Таблица 3 – Сопоставление методик определения нефтепродуктов в воде и почве методом ТФМЭ по основным характеристикам применения

Матрица	Анализируемые соединения	Методика, пробоподготовка и диапазон определения	Временные затраты на 1 анализ	Источник
1	2	3	4	5
Вода	Нефтепродукты	ТФМЭ/ПФА/ГХ/ПВД ПДМС 100 мкм, 30 мин	1 ч 30 мин	[106]
Вода	Нефтепродукты	ТФМЭ/ГХ/ПВД	1ч 30 мин	[107]
Вода	Бензин, ЛОС	ТФМЭ/ГХ/МС	1 ч	[108]
Подземные воды	Утечка топлива	ТФМЭ/ГХ/МС ПДМС 100 мкм, 10 мин	50 мин	[109]
Донные отложения	Бензиновая фракция (C ₅ -C ₁₂) углеводородов	ТФМЭ/ГХ/ПВД ПДМС 100 мкм, 10 мин 5-500 ppm	1 час 20 мин	[110]
Вода	Углеводороды C ₅ -C ₁₁	ТФМЭ/ГХ/ПВД ПДМС 100мкм, 10 мин	40 мин	[111]
Вода	Смесь углеводородов	ТФМЭ/ГХ/ПВД ПДМС 100 мкм, 30 мин	2 ч	[112]
Вода	Органические соединения	ТФМЭ/ГХ/МС ПДСМ 100мкм, 14 мин, перемешивание	40 мин	[113]
Вода	Углеводороды	ТФМЭ/ГХ/ПВД и ТФМЭ/ГХ/МС, 75 мкм ПДМС/КАР, 30 мин 0,001- 0,1 мг/мл	1 час 30 мин	[114]
Грунтовая вода	МТБЭ, ТАМЭ и ТБС в топливно-загрязненных	ТФМЭ/ГХ/МС, 75 мкм ПДМС/КАР, 30 мин	1 час 30 мин	[115]
Поверхностные воды	Алкилбензолы	ТФМЭ/ГХ/ПВД	1 ч	[116]
Почва (гравий, песок, глина)	Суммарное содержание нефтепродуктов	ТФМЭ/ИК ПДМС 100 мкм, 15 мин 1100 - 2498 нм	30 мин	[117]
Почва	Дизельное топливо	ТФМЭ/ГХ/МС ПДМС, (100мкм), 47°C, 45-50 мин 0,1-1 мг/л из водной вытяжки, 1-50 мг/кг сухой почвы	1ч 30 мин	[118]
Почва	н-алканы	ТФМЭ/ГХ Волокно на основе активированного угля и поливинил хлорида, 15 мин, 150°C	1 ч	[119]
Почва	Углеводороды	ГХ/МС ПДМС 30 мкм, 5 мин	1ч 10 мин	[120]
Почва	Углеводороды	ПФА/ГХ	1 ч	[122]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5
Почва	Неэтилированный бензин, дизельное топливо и керосин	ТФМЭ/ГХ/МС ПДМС 100 мкм, 45 мин, 90°С	1 ч 30 мин	[123]
Твердые образцы в развалинах после пожара	Бензин	ГХ/ПИД ПДМС 100 мкм, 40°С, 20 мин	40 мин	[124]

Как показал анализ литературы, методики определения углеводородов нефти в объектах окружающей среды методом ТФМЭ (таблица 3), как правило, включают определение определенных классов углеводородов – бензиновая и дизельная фракции, ароматические углеводороды и другие летучие органические соединения, и основаны на твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией. Методики определения суммарного содержания нефтепродуктов (total petroleum hydrocarbons, TPH) в объектах окружающей среды, которые являются востребованными для общей оценки загрязненности, представлены лишь для легких нефтепродуктов. Большинство из методик, представленные в таблице 1, особенно для почвенных образцов, являются скрининговыми.

По сравнению с методиками, основанными на классических методах пробоподготовки, указанные методики обладают большей чувствительностью и не требуют значительных временных и трудовых затрат.

1.6 Анализ литературного обзора и постановка задач исследования

В результате приведенного выше обзора, было показано, что на данный момент разработано большое количество методик контроля содержания нефтяных углеводородов в объектах окружающей среды, в том числе и стандартных. Методики ориентированы на самое различное оборудование, с широким интервалом рабочих концентраций, с различным временем выполнения и затратами на один анализ, однако большинство этих методик являются очень трудоемкими и в полной мере не отвечают современным требованиям по точности и экспрессности.

Стандартизированные методики, используемые в Республике Казахстан, как правило, основаны на ИК и хроматографических методах с использованием таких трудоемких классических методов пробоподготовки, как экстракция органическим растворителем и концентрирование упариванием.

Несмотря на их относительную сложность, использование хроматографических методов в настоящее время является обязательным требованием к стандартным методам в экологическом анализе для достижения требуемых чувствительности, селективности и надежности получаемых данных. К неоспоримым преимуществам хроматографических методов также стоит отнести возможность одновременного определения множества аналитов,

в некоторых случаях число которых может достигать до 100, что является весьма важным при анализе и идентификации отдельных классов нефтепродуктов. Наибольшей эффективностью обладают хроматографические методы в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием, обеспечивающие надежную идентификацию аналитов по их масс-спектрам и позволяющие проводить одновременное определение аналитов различных классов.

Как следует из приведенного выше обзора, среди используемых в настоящее время методов пробоподготовки при определении органических загрязнителей в объектах окружающей среды наибольшую чувствительность и степень автоматизации способны обеспечить такие методы как, метод продувки и улавливания, ТФМЭ и ПФА. Благодаря использованию этих методов значительно повышается чувствительность определения, уменьшается время анализа и затраты на реактивы. Возможность автоматизации процесса уменьшает ошибку анализа за счет уменьшения влияния человеческого фактора. Метод твердофазной микроэкстракции не требует растворителей, сложной аппаратуры и может быть использован для концентрирования летучих и нелетучих компонентов из жидких или газообразных проб. Метод широко применяется в сочетании с ГХ и ГХ/МС, так как при экстракции аналитов из газовой фазы исключается возможность попадания нелетучих веществ в испаритель хроматографа.

Таким образом, в связи с вышеизложенным, была поставлена цель разработать методики экспрессного определения суммарного содержания углеводородов нефти в образцах почвы и воды с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией.

Для достижения поставленной цели и обеспечения точности определения нефтепродуктов в ООС, необходимо было изучить влияние матрицы и состава нефти на равновесие в системе образец - газовая фаза над ним.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Физико-химические методы анализа углеводородов нефти

Анализы образцов воды осуществляли с использованием двухканального газового хроматографа Agilent 6890N с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N (квадрупольный, с ионизацией электронным ударом), испарителем с возможностью деления потока, термостатом колонок с возможностью программированного нагрева со скоростью до 50°C/мин. Второй канал газового хроматографа оснащен пламенно-ионизационным детектором Agilent. Прибор изготовлен в США в 2003 году и ежегодно проходит поверку. Для автоматизации отбора, пробоподготовки и ввода проб, хромато-масс-спектрометр оснащен автосамплером CTC-Combi-PAL (CTC Analytics AG, Switzerland). Для управления всей газохроматографической системой, регистрации и обработки хроматографических данных использовали программное обеспечение Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA). Обработка данных включала в себя определение времен удерживания, высот и площадей пиков, а также обработку полученной с помощью масс-спектрометрического детектора спектральной информации. Для расшифровки полученных масс-спектров использовали библиотеки Wiley 7th edition и NIST'02 (общее количество спектров в библиотеках – более 550 тыс.).

Вспомогательные материалы для ГХ/МС:

Гелий марки «А» (99,995%) (Оренбург, РФ);

Колонки: DB-1MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм, HP-Innowax, длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм и толщина пленки 0,25 мкм (Agilent, USA);

Микрошприц для автосамплера Combi-PAL, объем 10 мкл (Hamilton, Швейцария);

Виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультратонкими силиконовыми прокладками (CTC Analytics AG).

2.2 Характеристика объектов исследования

Для разработки методики определения суммарного содержания углеводородов нефти в почве и воде методом ТФМЭ/ГХ/МС в качестве объектов исследования были использованы нефть и почва с месторождений Косчагыл и Кумколь.

Для установления химического состава нефти месторождений Косчагыл и классов углеводородов, перед проведением исследований был проведен анализ на фракционный и химический состав для приготовления аттестованного раствора (АР) нефти массовой концентрации 10,0 мг/см³. АР предназначен для градуировки прибора и проведения контроля погрешности методики выполнения измерений массовой концентрации нефти методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Погрешность аттестованного раствора составляет $\pm 0,091$ мг/см³ при P = 0,95 (Приложение А).

2.2.1 Фракционный и химический состава нефти месторождения Косчагыл

Фракционный и химический состава нефти месторождения Косчагыл проводили для определения количественного содержания воды в нефтепродуктах месторождений использовали метод Дина-Старка ГОСТ 2477-65 (СТ СЭВ 2382-80) [129].

Перед анализом нефть с месторождения Косчагыл нагревали до 40-50°C, перемешивали пятиминутным встряхиванием, отбирали образец массой 99,73 г в перегонную круглодонную колбу, после чего к образцу приливали 10 мл бензиновой фракции, кипящей в интервале температур 90-140°C. Воду собирали в градуированном приемнике.

Весовое процентное содержание воды в нефтепродуктах месторождения Косчагыл составило:

$$W = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100 / m_{\text{H}} = 0,05 \cdot 100 / 99,73 = 0,05\%$$

В ходе исследования установлено, что содержание воды в нефти месторождения Косчагыл представлено следовыми количествами.

Фракционный состав нефти с месторождения Косчагыл

Перед анализом нефть нагревали до 40-50°C, перемешивали и отбирали образец массой 792,95 г в перегонную колбу, после чего анализировали на аппарате АРН-2 согласно ГОСТ 11011-85 [130].

Перегонку нефти осуществляли от температуры начала кипения до 360°C (в пересчете на нормальное давление). Кривая дистилляции (рисунок 2) показывает, что до 350°C перегоняется лишь 32% от общей массы нефти. Полученные данные свидетельствуют о том, что изученная нефть содержит существенное количество тяжелых высококипящих фракций.

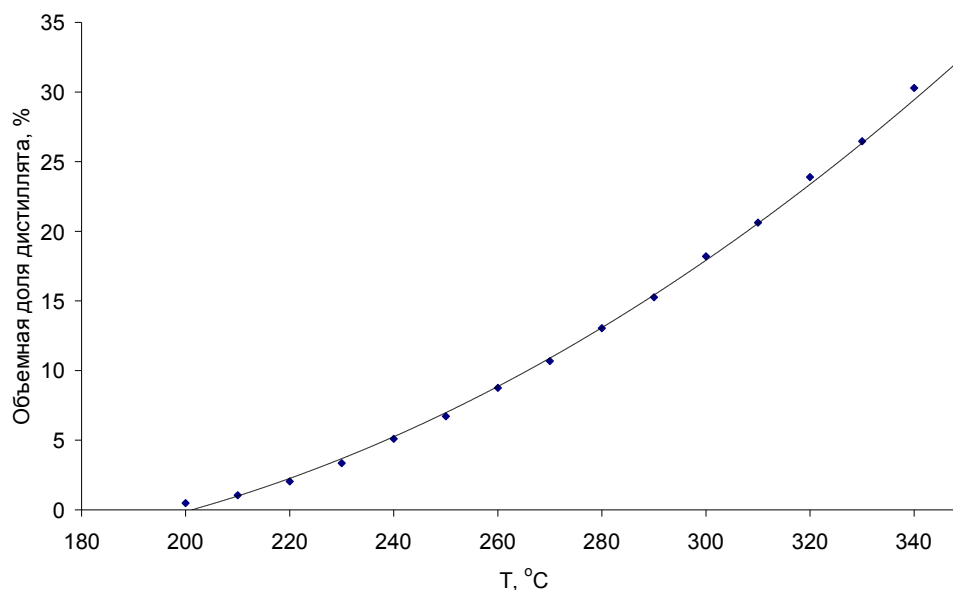


Рисунок 2 - Кривая дистилляции образца нефти месторождения Косчагыл

На рисунке 3 представлена массовая доля отдельных фракций исследованного образца нефти. Как видно из рисунка, с увеличением температуры массовая доля последовательных десятиградусных фракций увеличивается вплоть до температуры 330-340°C, при которой зафиксирована максимальная массовая доля среди всех десятиградусных фракций. В дальнейшем для проведения исследования были отобраны фракции при температурах кипения 330-340°C фракция 1 и 350-360°C фракция 2.

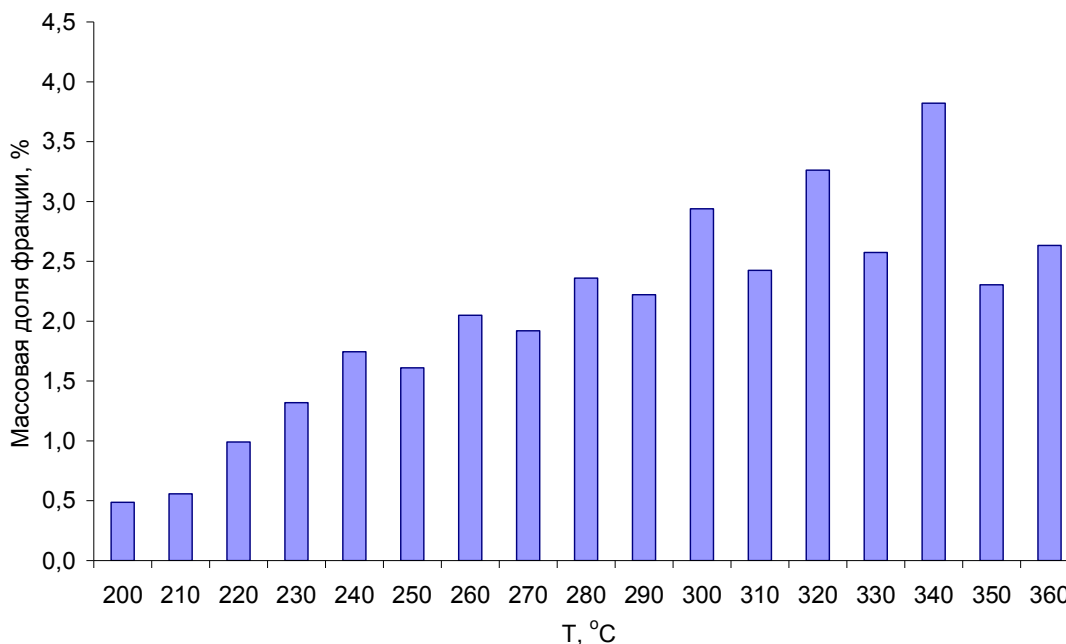


Рисунок 3 – Фракционный состав нефти месторождения Косчагыл в диапазоне 186-360°C

Химический состав нефти месторождения Косчагыл

Все отобранные фракции изученной нефти и кубовый остаток анализировали на газовом хроматографе Agilent 6890 с масс-спектрометрическим детектором Agilent 5973N при следующих параметрах:

объем пробы: 1,0 мкл;

режим ввода пробы: с делением потока 100:1 (кубовый остаток - без деления потока);

температура испарителя: 300°C;

температура хроматографирования: 40°C (выдержка 5 мин), нагрев со скоростью 2°C/мин до 320°C (выдержка 20 мин);

режим детектирования: полный ионный ток в интервале 10-750;

температура интерфейса МСД: 280°C.

Образцы отдельных нефтяных фракций вводили в хроматограф напрямую, а кубовый остаток предварительно разбавляли в хлороформе в соотношении 3:1.

Анализ полученных хроматограмм (рисунок 4) показал, что нефть с месторождения Косчагыл представлена, главным образом, алифатическими

углеводородами с количеством атомов углерода в цепочке от 8 до 40. В изученной нефти было отмечено низкое содержание линейных алканов, содержание которых, как правило, существенно превышает содержание соответствующих разветвленных изомеров. Ввиду высокого содержания разветвленных фракций и большого количества соответствующих изомеров, достичь высокой степени разделения не представлялось возможным. Известно, что число изомеров возрастает с огромной скоростью по мере увеличения числа атомов углерода. Например, декан ($C_{10}H_{22}$) имеет 75 изомеров, додекан ($C_{12}H_{26}$) – 355, а эйкозан ($C_{20}H_{42}$), – более 100 тыс.

Как показано на рисунке 7, все фракции имеют классический широкий пик углеводородов, который целесообразно характеризовать тремя основными точками:

- количество атомов углерода в углеводородах в начале пика;
- количество атомов углерода в максимальной точке (вершина т.н. «углеводородного горба»);
- количество атомов углерода в углеводородах в конце пика.

Ввиду того, что содержание линейных алканов в изученных образцах мало, для фиксирования длины углеводородной цепи при аналогичных параметрах был проанализирован образец нефти, содержащий n-алканы с длиной цепи от 8 до 50 атомов углерода.

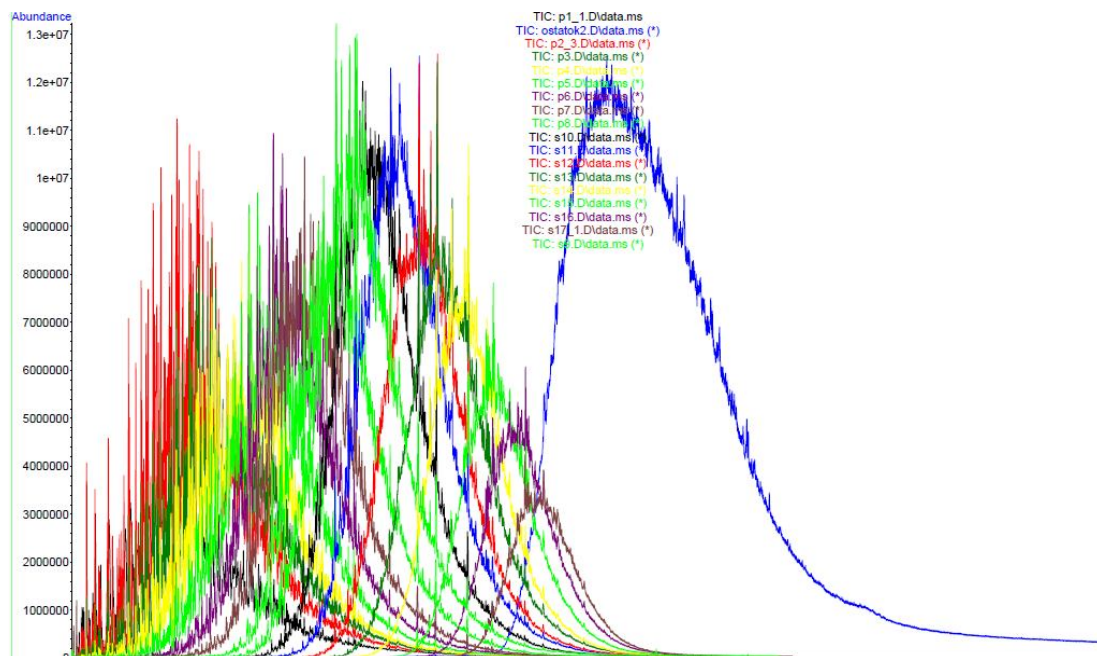


Рисунок 4 – Наложение хроматограмм отдельных десятиградусных фракций и кубового остатка нефти месторождения Косчагыл

Максимум пика нефтяных фракций, кипящих при температурах от 180 до 360°C, соответствует углеводородам от C₁₀ до C₂₀.

Кубовый остаток, на который приходится массовая доля свыше 65%, имеет максимум пика в районе C₂₃ и содержит углеводороды вплоть до C₄₀ [131].

2.3 Характеристика растворителей, приготовление рабочих растворов

Для концентрирования и выделения нефтепродуктов были использованы следующие органические растворители и материалы:

- Гексан, хч
- Дихлорметан, хч
- Изопропанол, хч
- Ацетон, хч
- Метанол, хч
- Тетрахлорэтилен, хч
- Хлористый натрий, хч
- Вода дистиллированная
- Алюминий оксид II степени активности по Брокману ТУ 6-09-3916-75
- Стекловолоконная вата или стекловолокно ГОСТ 10727-74
- Фильтры обеззоленные «красная лента» ТУ 6-09-1678-86.

Экстракционные покрытия для твердофазной микроэкстракции (все - Supelco, Bellefonte, PA, USA): 100 мкм полидиметилсилоксан (ПДМС), 65 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ), 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС), 7 мкм полидиметилсилоксан.

Приготовление сорбционных волокон и виал к анализу

Перед первым использованием экстракционные покрытия кондиционировали в устройстве для ввода проб газового хроматографа Agilent 6890 при значениях температуры и времени, рекомендуемых производителем:

- 100 мкм ПДМС - 30 мин при 240°C;
- 65 мкм ПДМС/ДВБ - 30 мин при 240°C;
- 85 мкм КАР/ПДМС - 60 мин при 300°C;
- 7 мкм ПДМС - 60 мин при 320°C.

Для предотвращения влияния окружающей среды на ход анализа виалы объемом 20 мл с магнитными крышками и ультрачистыми силиконовыми прокладками, непосредственно перед проведением анализа промывали моющим средством Alconox (Sigma-Aldrich), тщательно полоскали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 150°C в течении двух часов. После кондиционирования виалы и прокладки заворачивали в алюминиевую фольгу и хранили в чистом месте. Эффективность кондиционирования устанавливали, анализируя герметично закрытые пустые виалы методом ТФМЭ-ГХ-МС.

2.3.1 Приготовление модельных водных образцов для определения углеводородов нефти методом ТФМЭ/ГХ/МС

Приготовление градуировочных растворов углеводородов нефти в воде

Исходный рабочий *Раствор А* с концентрацией 10000 мг/л готовили весовым методом, растворяя 100 мг нефти с месторождения Косчагыл в 10 мл гексана.

Поскольку раствор нефти в гексане не смешивается с водой, образуя пленку на поверхности воды, в качестве рабочего *Раствора Б*, необходимого для приготовления градуировочных растворов, использовали раствор нефти концентрацией 100 мг/л в ацетоне. Для приготовления *Раствора Б* 50,0 мкл исходного *Раствора А* растворяли в 5,00 мл ацетона.

Затем из *Раствора Б* готовили градуировочные растворы нефти в воде концентрациями 0,02; 0,1; 0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 2,0; 6,0 и 10 мг/л согласно таблице 4. Далее образцы воды объемом 2 мл помещали в предварительно кондиционированные виалы объемом 20 мл, после чего виалы закрывали герметичными крышками с силиконовыми прокладками.

Таблица 4 – Состав градуировочных растворов углеводородов нефти в воде для анализа методом ТФМЭ/ГХ/МС

№	Сун, мг/л	V _{H₂O} , мл	V _{р-ра Б} , мкл
1	0,02	2	0,4
2	0,1	2	2,0
3	0,2	2	4,0
4	0,6	2	12,0
5	1,0	2	20,0
6	1,4	2	28,0
7	2,0	2	40,0
8	6,0	2	120,0
9	10,0	2	200,0

2.3.2 Приготовление модельных образцов почв для определения углеводородов нефти методом ТФМЭ/ГХ/МС

Приготовление градуировочных растворов углеводородов нефти в дихлорметане

Базовый *Раствор А* с концентрацией 10000 мг/л готовили растворением 1000 мг нефти с месторождения Косчагыл в 100,0 мл дихлорметана.

Затем для загрязнения почв различными концентрациями нефти, из *Раствора А* готовили рабочие градуировочные *растворы Б* нефти концентрациями 0,02; 0,1; 0,2; 0,4 и 2,0 мг/мл, согласно таблице 5. Далее отбирали по 500 мг чистой почвы помещали в предварительно кондиционированные виалы объемом 20 мл, после чего микрошприцом добавляли по 100 мкл рабочих градуировочных растворов нефти, выдерживали в течении 15 мин под вытяжкой. Затем добавляли 2 мл 10% раствора

изопропилового спирта. Виалы закрывали герметичными крышками с силиконовыми прокладками и анализировали методом ТФМЭ/ГХ/МС.

Таблица 5 – Состав градуировочных растворов углеводородов нефти в воде

№	С _{УН} , мг/мл	V(Раствор Б), мл	С _{УН} , г/кг
1	0,02	0,01	0,01
2	0,1	0,01	0,05
3	0,2	0,01	0,10
4	0,4	0,01	0,20
5	2,0	0,01	1,00

2.3.3 Приготовление почвенных образцов, загрязненных нефтью, для сравнения ТФМЭ/ГХ/МС метода со стандартными методами

1. Измельченную и просеянную почву массой 2100 г высушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 °С в течении 4 часов и разделили на 6 порции по 350 г;

2. В каждую порцию абсолютно сухой почвы добавляли нефть, предварительно разбавленную в 50 мл дихлорметана. В таблице 6 представлены навески нефти для приготовления почвенных образцов загрязненных нефтью с концентрациями 50; 100; 500; 1000; 5000 и 10000 мг/кг ($\rho_{\text{нефть}}=0,87 \text{ г/см}^3$).

3. Затем упаривали дихлорметан при температуре 40 °С и оставляем на несколько суток.

Таблица 6 – Состав почвенных образцов, загрязненных нефтью

№	С _(нефть) , мг/кг	m _(нефть) , мг
1	50	17,5
2	100	35,0
3	500	175
4	1000	350
5	5000	1750
6	10000	3500

2.4 Определение содержания углеводородов нефти в почве

Для сравнения результатов, получаемых с использованием метода твердофазной микроэкстракции со стандартными методами, из приготовленных загрязненных почвенных образцов п 2.3.3 отбирали по 10 г, экстрагировали по Сокслету и анализировали гравиметрическим, ИК-спектрометрическим и газохроматографическим методами. Анализ проводили по следующей схеме (рисунок 5).

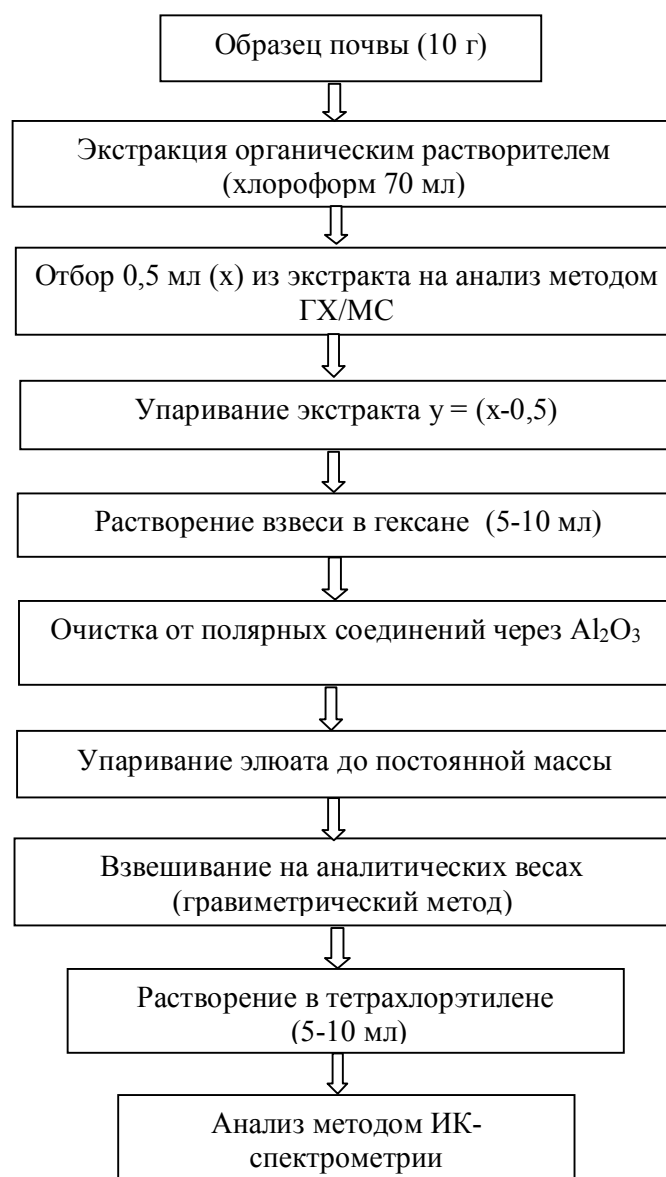


Рисунок 5 – Схема проведения анализа нефти методами гравиметрии, ИК-спектрометрии и ГХ/МС

2.4.1 Экстракция нефти из почвы по Сокслету

Подготовленная навеска почвы 10,00 г загружалась в подготовленную гильзу и экстрагировалась 70 мл хлороформа в аппарате Сокслета в течении 8 часов. После экстракции замеряется объем экстракта мерным цилиндром. Все анализы проводили в двух параллелях.

2.4.2 Определение содержания углеводородов нефти в почве методом ГХ/МС

После экстракции, проведенной согласно п. 2.4.1, в виалы объемом 2 мл отбирали 0,5 мл экстракта и анализировали методом ГХ/МС. Параметры хроматографирования представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Параметры хроматографирования углеводородов нефти методом ГХ/МС

Параметры	Значение
Температура устройства для ввода пробы	280°C
Режим ввода пробы	без деления потока
Скорость газа-носителя (гелий)	1 мл/мин (постоянный поток)
Температура хроматографирования	50°C (выдержка 5 мин), нагрев до 280°C со скоростью 50°C/мин (выдержка 30 мин)
Температура МСД интерфейса	280°C
Режим детектирования	m/z 34-400
Время анализа, мин	25

Построение калибровочной зависимости для определения суммарного содержания углеводородов нефти в почве методом ГХ/МС

Приготовление раствора углеводородов нефти в хлороформе для построения градуировочных зависимостей

Для построения градуировочных зависимостей в качестве стандартов использовали растворы нефти, отобранной с месторождения «Косчагыл», с концентрациями 10-1000 мг/л.

Рабочий раствор с концентрацией 10000 мг/л готовили гравиметрическим методом: на аналитических весах взвешивали 0,100 г нефти и растворяли в 10 мл хлороформа.

Далее готовили градуировочные растворы, растворяя рабочий раствор в 5 мл хлороформа согласно таблице 8.

Из приготовленных растворов отбирали по 1 мл и проводили определение компонентов нефти на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N.

Таблица 8 – Составы градуировочных растворов нефти в хлороформе

№	V _{дихлорметан} , МЛ	V _{раб. р-р} , МКЛ	C _{нефть} , МГ/Л
1	4,995	5,0	10
2	4,985	15,0	30
3	4,975	25,0	50
4	4,965	35,0	70
5	4,950	50,0	100
6	4,850	150,0	300
7	4,750	250,0	500
8	4,650	350,0	700
9	4,500	500,0	1000

Полученная градуировочная зависимость представлена на рисунке 6.

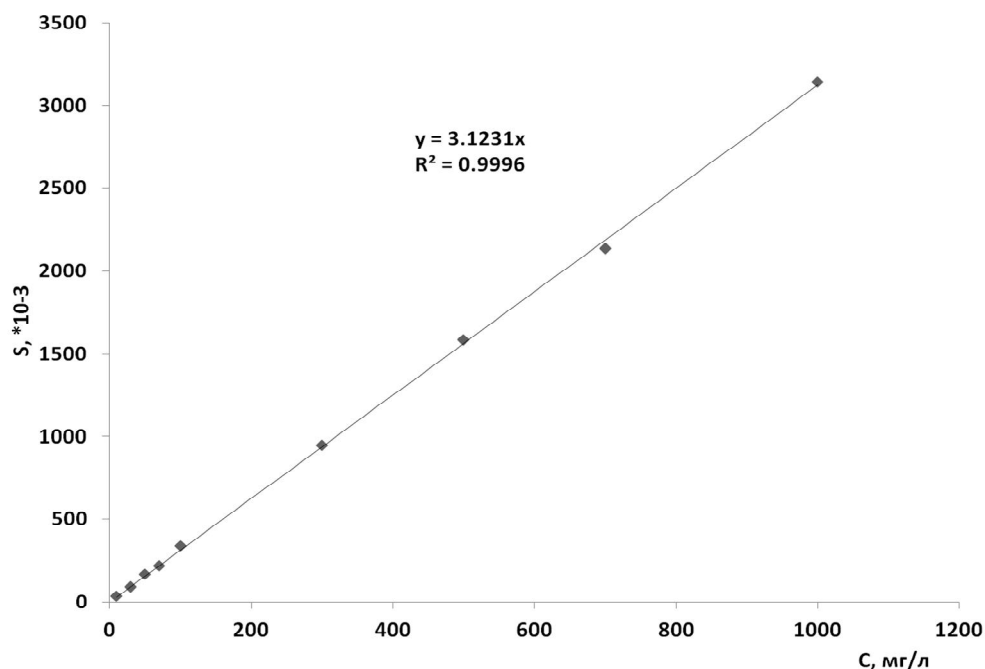


Рисунок 6 – Градуировочная зависимость площади пика углеводородов нефти от их концентрации в пробе

Интегрирование полученных хроматограмм проводили по иону m/z 57 математическим путем, с помощью программы Microsoft Excel. Расчет площади пика проводили методом трапеции, за конечный результат площади пика углеводородов нефти принимали величину пика с вычитанием площади пика «холостой» пробы. Полученная хроматограмма суммарного содержания углеводородов нефти по m/z 57 представлена на рисунке 7.

Как видно из рисунка 6, градуировочная зависимость площади пика компонентов нефти от их концентрации в рабочих растворах линейная в интервале концентраций 10-1000 мг/л, а коэффициент аппроксимации составляет 0,9996.

С использованием полученной градуировочной зависимости было определено содержание углеводородов нефти в почвенный образцах.

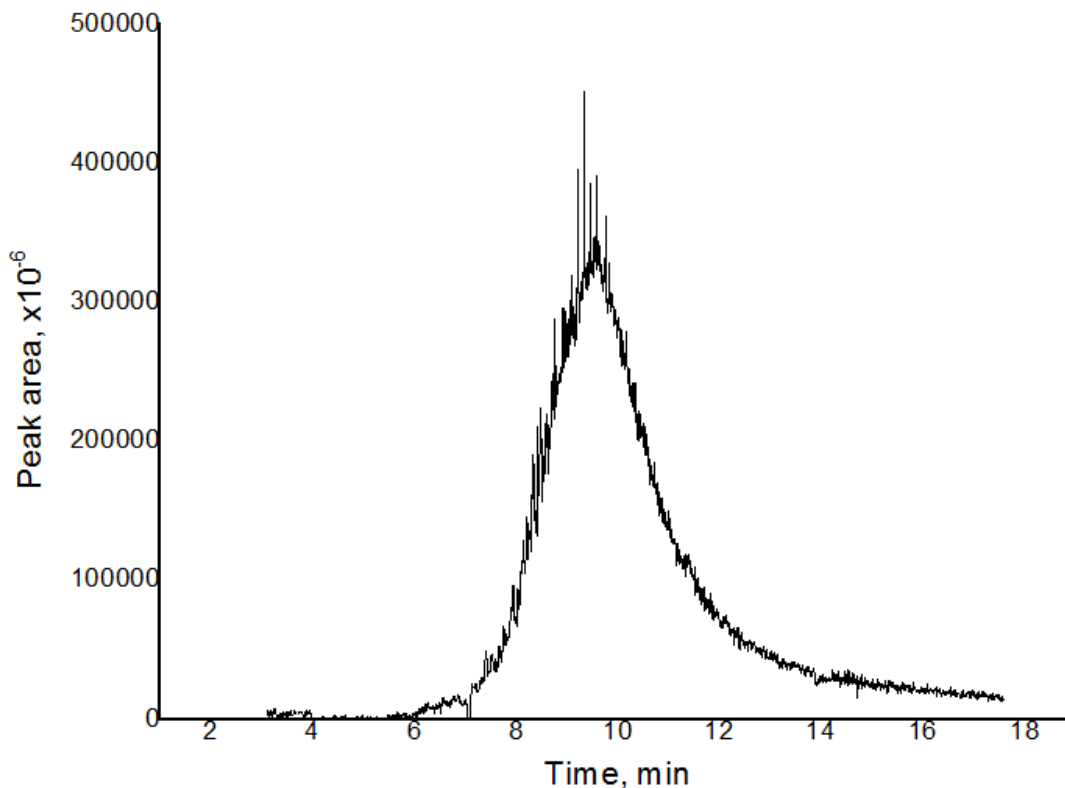


Рисунок 7 – Хроматограмма суммарного содержания углеводородов нефти месторождения Косчагыл (m/z 57)

2.4.3 Определение содержания углеводородов нефти в почве гравиметрическим методом

Определение углеводородов нефти в почве гравиметрическим методом проводили согласно ПНД Ф 16.1.41-04. Диапазон измеряемых концентраций нефтепродуктов от 20,0 до 50000 мг/кг. Определение массовой концентрации нефтепродуктов основано на их экстракции из образца воздушно-сухой пробы почвы хлороформом, отделении от полярных соединений методом колоночной хроматографии после замены растворителя на гексан и количественном определении гравиметрическим методом.

Приготовление оксида алюминия II степени активности по Брокману

Перед использованием оксид алюминия прокаливали при температуре 600°C в течение 4 часов в муфельной печи, охлаждали в эксикаторе, после чего добавляли дистиллированную воду в количестве 3 % от массы сорбента, интенсивно перемешивали в течение 30 минут в сосуде с пришлифованной пробкой и выдерживали перед применением в течение суток.

Подготовка хроматографической колонки

Непосредственно перед выполнением анализа необходимо подготовить хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку высотой 12 - 15 см, диаметром 1 см с оттянутым нижним концом до диаметра, равного 1 - 2 мм. В нижнюю часть колонки помещают слой стеклянной ваты

или стекловолокна толщиной 1 см, затем колонку заполняют оксидом алюминия, слоем 2 - 8 см и покрывают слоем стеклянной ваты или стекловолокна. Оксид алюминия в колонке используют однократно. Приготовленную колонку устанавливают в штативе, а ее содержимое с помощью пипетки смачивают 3-5 мл гексана. Под носик колонки ставят взвешенный на аналитических весах пустой бюкс емкостью 50 мл.

Выполнение измерений

Весь объем отобранного хлороформного экстракта отобранного после экстракции по Сокслету выпаривают в вытяжном шкафу. Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворяют 5 - 10 мл гексана. Полученный раствор пропускают через хроматографическую колонку, для избавления от полярных соединений. После того, как над оксидом алюминия останется слой раствора 1 - 2 см, колонку промывают 2 - 3 порциями гексана (по 2 - 3 мл), предварительно ополоснув им стаканчик.

Гексан испаряют в токе воздуха при комнатной температуре. После полного удаления гексана бюкс взвешивают на аналитических весах, выдерживают в течение получаса в лаборатории и повторно взвешивают. Взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Обработка результатов

По разности массы стаканчика с остатком и пустого стаканчика определяют массу нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов (X , мг/кг почвы) вычисляют по формуле:

$$X=A/B \cdot 1000$$

где A - найденное количество нефтепродуктов, мг;

B - навеска почвы, взятой для анализа, г.

За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений $X1$ и $X2$.

2.4.4 Определение содержания углеводородов нефти в почве ИК-спектрометрическим методом

Для анализа нефти в почве методом ИК-спектрометрии использовали МУК 4.1.1956-05, которое позволяет определять нефть в диапазоне концентраций 20-7000 мг/кг.

Проведение анализа

Весь объем хлороформного экстракта отобранного после экстракции по Сокслету выпаривают в вытяжном шкафу. Оставшийся в стаканчике после испарения хлороформа осадок растворяют в 10 мл тетрахлорэтилена. Полученный раствор пропускают через хроматографическую колонку, для очистки от полярных соединений. Полученный элюат собирают в мерный цилиндр. Первые 3 мл элюата отбрасывают.

Регистрацию спектров и проведение всех испытаний осуществляли на ИК-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02. Для проведения измерений заполняли элюатом кювету из NaCl длиной оптического пути 3 мм, помещали кювету в

кюветное отделение спектрометра и регистрировали ИК-спектр в диапазоне 4000-400 см⁻¹. Полученный ИК-спектр приведен на рисунке 8.

Построение калибровочной кривой для определения углеводов нефти в почве ИК-спектрометрическим методом

Приготовление раствора углеводов нефти в тетрахлорэтилене для построения градуировочных зависимостей

Для построения градуировочных зависимостей в качестве стандартов использовали растворы нефти, отобранной с месторождения «Косчагыл» с концентрациями 10-500 мг/л.

Базовый рабочий раствор с концентрацией 500 мг/л готовили путем растворения точной аналитической навески в 0,005 г нефти и растворяли в 10 мл тетрахлорэтилена.

Градуировочные растворы готовились путем растворения базового рабочего раствора в 10 мл тетрахлорэтилена (таблица 9).

Таблица 9 – Состав градуировочных растворов нефти в тетрахлорэтилене

$C_{\text{(нефть)}}$, МГ/Л	$V_{\text{(базовый раствор А)}}$, МЛ	$V_{\text{(тетрахлорэтилен)}}$, МЛ
10	0,2	9,8
50	1	9
100	2	8
300	6	4
500	10	0

Для построения градуировочной зависимости каждый раствор нефти помещали в кювету из NaCl и анализировали, регистрируя спектр поглощения в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹ с использованием Фурье-преобразования при 32 сканах. Полученный ИК-спектр приведен на рисунке 8.

Затем на полученном ИК-спектре с использованием программного обеспечения определяли оптические плотности при максимумах поглощения, находящихся в районе 2925 см⁻¹ и 2960 см⁻¹. Полученные значения оптических плотностей A_{2925} и A_{2960} использовали для построения градуировочных зависимостей.

На рисунке 9 представлен, калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации нефти в образце.

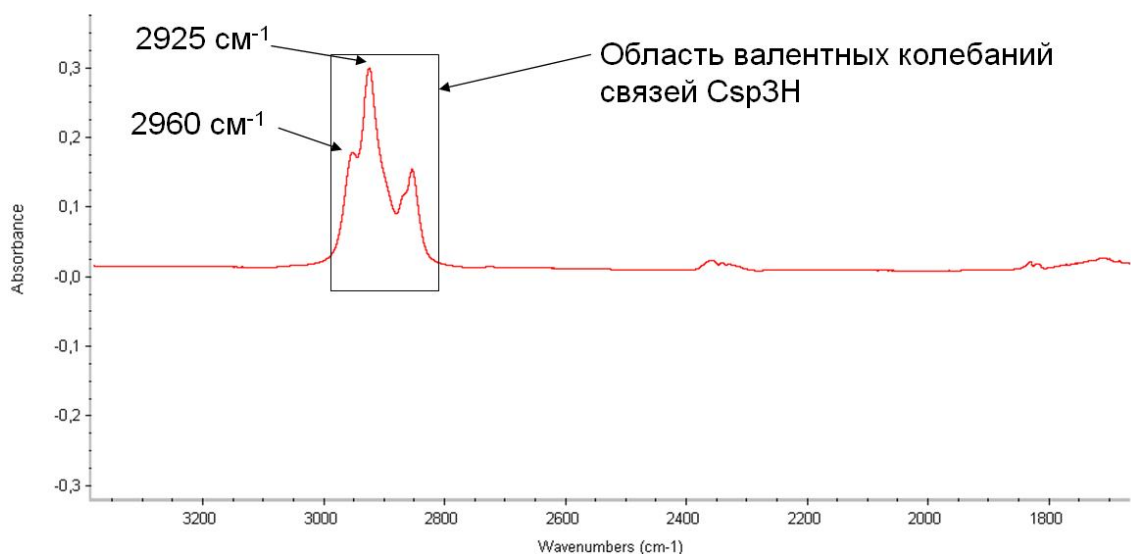


Рисунок 8 – ИК-спектр образца нефти с месторождения Косчагыл

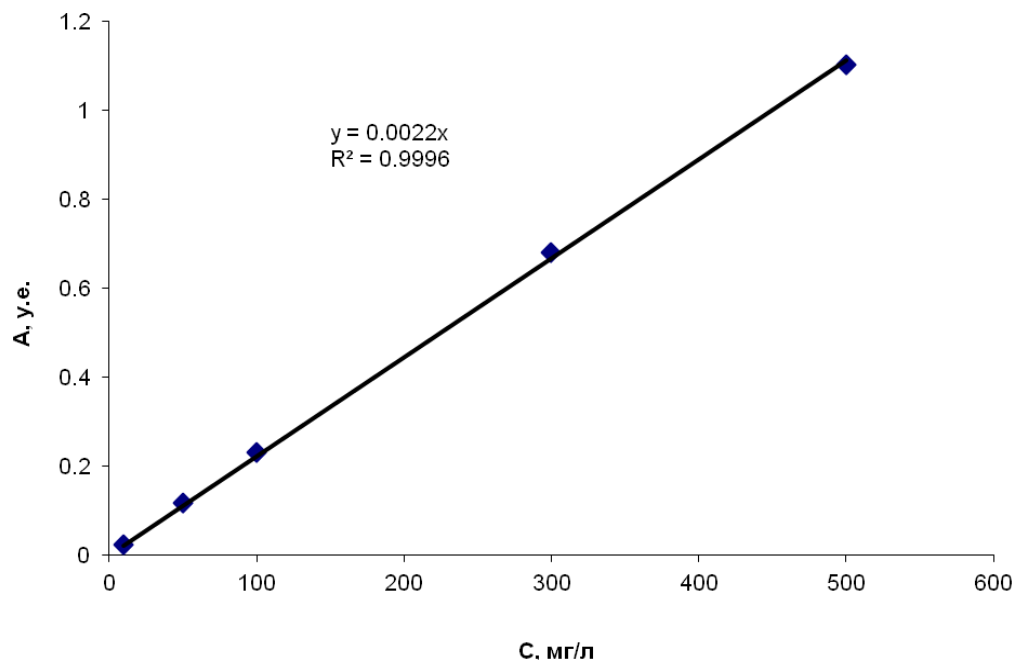


Рисунок 9 – Градуировочная зависимость оптической плотности раствора нефти от ее концентрации при 2925 см^{-1}

2.4.5 Определение содержания углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ/ГХ/МС

Из приготовленных ранее согласно п.2.3.3 образцов почв отбирали по 0,5 г в вials объемом 20 мл и добавляли по 2 мл 10% раствора изопропилового спирта в дистиллированной воде. Затем образцы анализировали методом ТФМЭ/ГХ/МС. Параметры хроматографического анализа представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Параметры анализа почв методом ТФМЭ/ГХ/МС

Параметры	Значения
Хроматограф	Газовый с масс-спектрометрическим детектором Agilent 6890N/5973N (Agilent, Santa Clara, USA)
Хроматографическая колонка	DB 1-MS 30м x 0,25мм, толщина пленки 0,25 мкм
Температура устройства для ввода пробы	280°C
Режим ввода пробы	без деления потока
Скорость газа-носителя (гелий)	1 мл/мин (постоянный поток)
Температура хроматографирования	50°C (выдержка 5 мин), нагрев до 280°C со скоростью 50°C/мин (выдержка 30 мин)
Температура МСД интерфейса	280°C
Режим детектирования	m/z 34-400
Экстракционное покрытие	100 мкм ПДМС
Время экстракции, с	60
Время преинкубации, с	1800
Температура экстракции, °C	90
Время десорбции, с	600
Время анализа, мин	25

2.4.6 Определение содержания углеводородов нефти в воде методом ТФМЭ/ГХ/МС

Параметры пробоподготовки

Объем образца воды – 2 мл, экстракция при периодическом перемешивании. Оптимальные параметры твердофазной микроэкстракции углеводородов нефти из воды: состав экстракционного покрытия, температуру и время экстракции, добавку соли, рН определяли аналитическим путем.

Параметры хроматографирования

Экстракционное покрытие вводили в устройство для ввода газового хроматографа с масс-спектрометрическим детектором 6890/5973N (Agilent, США) в режиме без деления потока. Хроматографировали с использованием капиллярной колонки DB-1MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Газ-носитель (гелий марки «А») подавали в режиме постоянной скорости, составляющей 1,0 мл/мин. Температуру термостата колонки программировали от 40°C (выдержка 10 мин) до 240°C (выдержка 20 мин) со скоростью нагрева 20°C/мин. Температура интерфейса МСД составляла 240°C, квадруполя 150°C, источника ионов 230°C. Детектировали в режиме сканирования ионов в диапазоне массовых чисел m/z 34-600 а.е.м.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Методика экспрессного определения суммарного содержания углеводородов нефти в воде с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием

Как известно, метод твердофазной микроэкстракции получил широкое развитие в аналитической практике благодаря таким его специфическим особенностям [94-95,132]:

- 1) отсутствие необходимости в токсичных органических растворителях;
- 2) высокая чувствительность метода;
- 3) высокая степень концентрирования неполярных соединений на микропокрытии;
- 4) при экстракции из газовой фазы на волокне концентрируются лишь летучие и полуметучие соединения [96];
- 5) полная автоматизируемость;
- 6) простая регенерация микропокрытия;
- 7) низкая стоимость в пересчете на 1 анализ;
- 8) возможность интеграции процессов пробоотбора, пробоподготовки и анализа [97-98].

Разработка методики включала определение оптимальных параметров твердофазной микроэкстракции углеводородов нефти из воды: состав экстракционного покрытия, температура и время экстракции, добавка соли и рН. В ходе разработки в качестве объектов исследования были выбраны модельные образцы воды, загрязненные нефтью с месторождения Косчагыл, (нефтяные фракции 1, температурой кипения 330-340 и нефтяные фракции 2 с температурой кипения 350-360) с концентрацией 10 мг/л.

3.1.1 Определение режима экстракции

Как правило, твердофазную микроэкстракцию аналитов из водных образцов проводят в 2 основных режимах – из газовой фазы и из жидкой фазы. Режим экстракции оказывает существенную роль на селективность метода, чувствительность и его технические особенности.

Анализ литературных данных [104-106,109,112] показал, что твердофазная микроэкстракция углеводородов нефти из водных образцов наиболее эффективна из газовой фазы, так как:

- 1) высокие коэффициенты Генри неполярных углеводородов нефти обеспечивают их эффективный переход из водной в газовую фазу, где они имеют более высокие коэффициенты диффузии и эффективно экстрагируются микроэкстракционным покрытием;
- 2) при экстракции из газовой фазы определяющим параметром является температура, регулирование которой позволит изменять селективность экстракции различных фракций нефти из воды;

3) из газовой фазы наиболее селективно экстрагируются летучие соединения, которые, как правило, обладают большим миграционным потенциалом и токсичностью и, как следствие, большей экологической опасностью;

4) экстракция летучих соединений из газовой фазы позволяет избежать загрязнения устройства для ввода пробы и колонки газового хроматографа;

5) время жизни экстракционного покрытия значительно выше при экстракции из газовой фазы (более 200 анализов с использованием 1 покрытия).

3.1.2 Выбор оптимального экстракционного покрытия

Состав и толщина экстракционного покрытия оказывают существенное влияние на селективность твердофазной микроэкстракции органических соединений из образцов и чувствительность метода. Для определения суммарного содержания углеводородов нефти в образцах воды опробованы следующие экстракционные покрытия:

- 100 мкм полидиметилсилоксан,
- 65 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол,
- 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан,
- 7 мкм полидиметилсилоксан.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки:

- температура экстракции: 80°C,
- время экстракции: 60 с,
- время десорбции: 60 с,

Параметры хроматографирования представлены в пункте 2.4.5.

Результаты анализа представлены на рисунке 10.

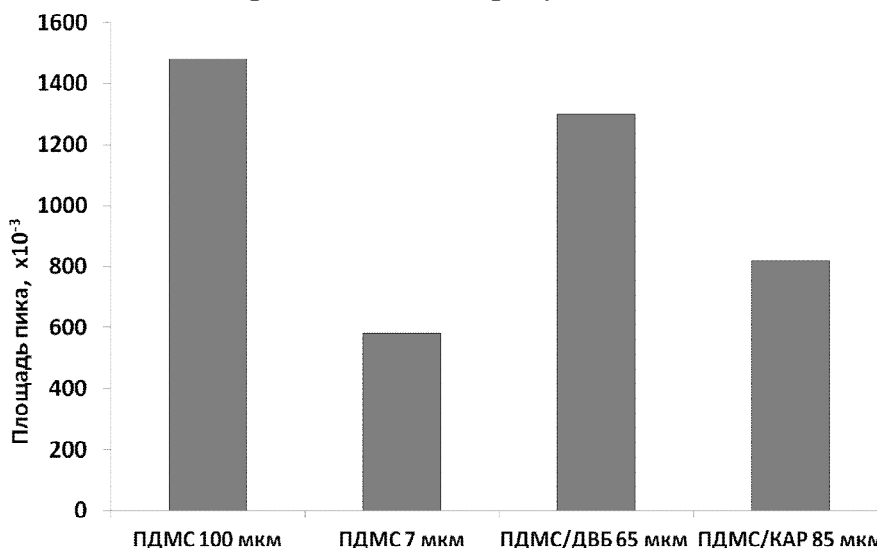


Рисунок 10 – Зависимость площади пика углеводородов нефти от состава экстракционного покрытия

В результате анализа было установлено, что наибольший отклик углеводородов нефти обеспечивает экстракционное покрытие на основе 100 мкм ПДМС. Дальнейшие анализы проводились с использованием данного покрытия.

3.1.3 Определение оптимальной температуры экстракции

Температура оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимальной температуры экстракции растворы нефти, нефтяной фракции 1 (температура кипения 330-340°C) и нефтяной фракции 2 (температура кипения 350-360°C) в воде с концентрацией 10 мг/л экстрагировали при температурах 50, 60, 70 и 80°C и анализировали методом ГХ-МС. Экстракция из воды при более высоких температурах технически затруднена ввиду существенного повышения давления внутри экстракционного сосуда (виалы) и его возможного разрушения.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки:

- экстракционное покрытие: 100 мкм ПДМС,
- время экстракции: 60 с,
- время десорбции: 60 с.

Параметры хроматографирования представлены в пункте 2.4.5.

Результаты анализа представлены на рисунке 11.

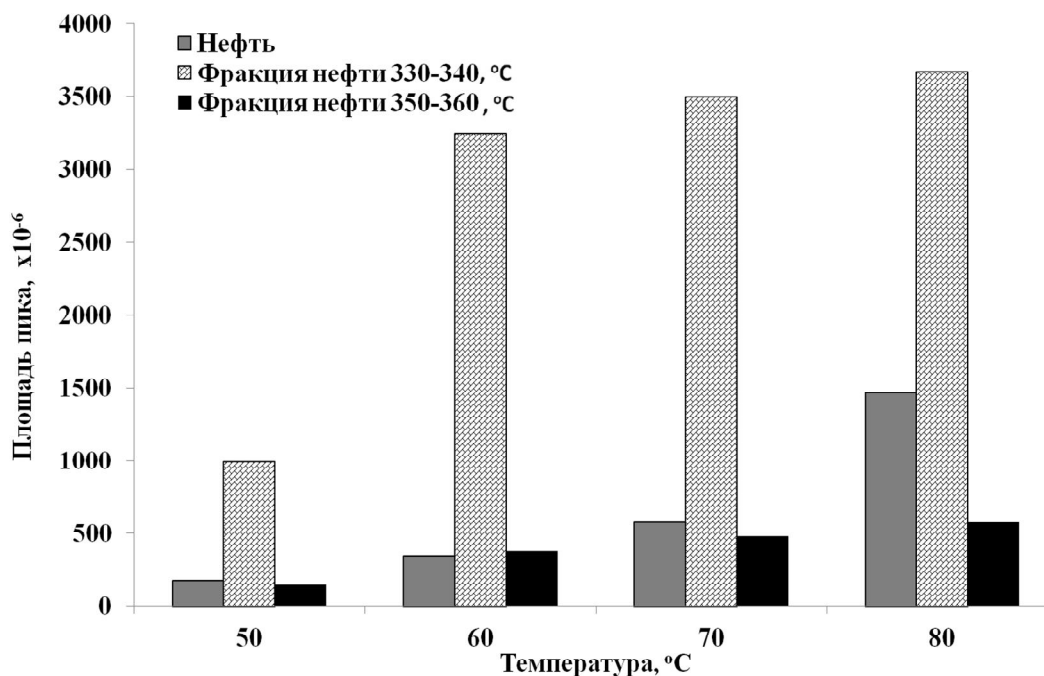


Рисунок 11 – Зависимость площади пика углеводородов нефти и фракции нефти от температуры экстракции

Результаты анализа показали, что увеличение температуры экстракции в выбранном диапазоне приводит к увеличению отклика углеводородов нефти и всех изученных фракций, что можно объяснить увеличением давления паров углеводородов над водной фазой. Кроме того, сравнение хроматограмм, полученных при различных температурах экстракции (рисунок 12), показывает, что с увеличением температуры экстрагируется более широкий интервал углеводородов, особенно эффективно начинают экстрагироваться тяжелые фракции.

В результате исследования было установлено, что температурой экстракции, обеспечивающей наибольший отклик углеводородов нефти, является 80°C.

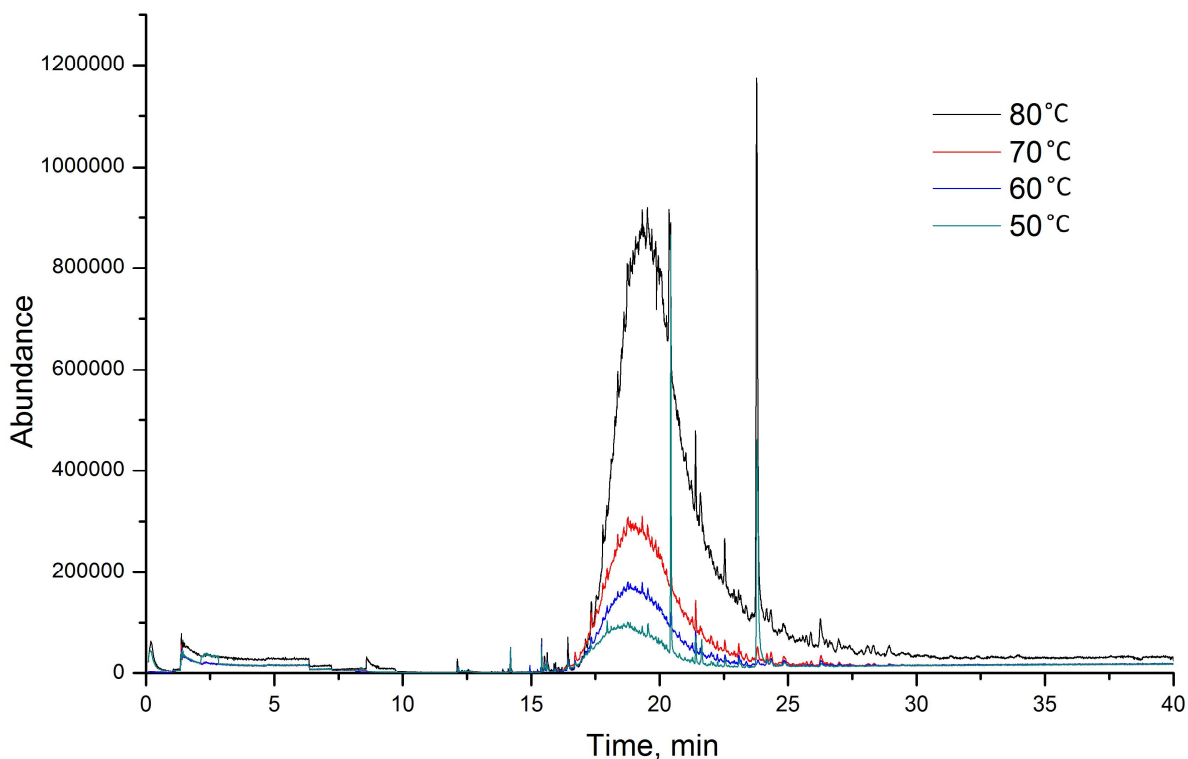


Рисунок 12 – Влияние температуры на извлечение углеводородов нефти из воды

Таким образом, оптимальной температурой экстракции, обеспечивающей наибольший отклик углеводородов данной фракции нефти, является температура 80°C. Дальнейшие эксперименты были проведены при данной температуре.

3.1.4 Определение оптимального времени экстракции

Время экстракции оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Для определения оптимального времени экстракции углеводородов нефти из воды были опробованы 10, 30, 60, 120, 300, 600, 1200 и 1800 с.

Для проведения анализа использовали следующие параметры пробоподготовки:

- экстракционное покрытие: ПДМС 100 мкм,
- температура экстракции: 80°C,
- время десорбции: 60 с.

Параметры хроматографирования представлены в пункте 2.4.5.

Результаты анализа представлены на рисунке 13.

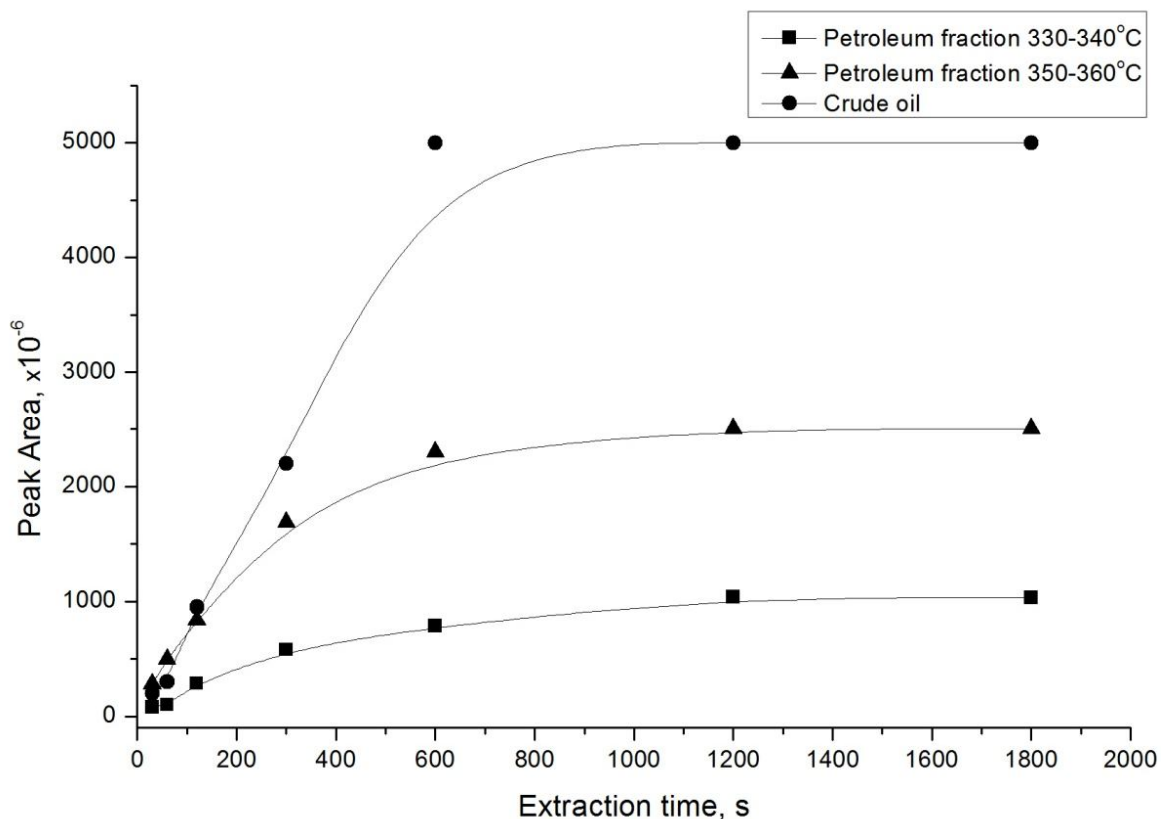


Рисунок 13 – Зависимость площади пика углеводородов нефти от времени экстракции

Как показали результаты проведенных экспериментов, с увеличением времени экстракции площадь пика углеводородов нефти возрастает как для раствора нефти, так и для растворов нефтяных фракций 1 и 2. Кроме того, сравнение хроматограмм, полученных при различном времени экстракции (рисунок 14), показывает, что с увеличением времени горб смещается вправо, т.к. более тяжелые фракции вытесняют более легкие из экстракционного покрытия.

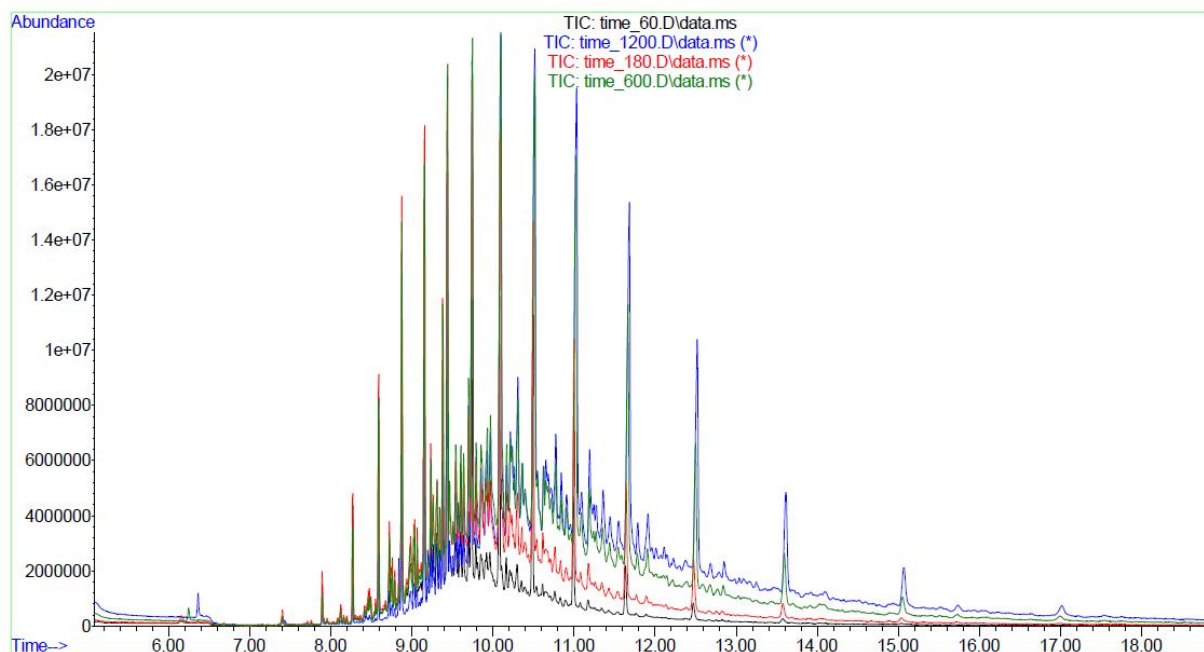


Рисунок 14 – Влияние времени экстракции на извлечение углеводородов нефти из воды методом ТФМЭ

Для раствора нефти и раствора нефтяной фракции 2 отклик углеводородов нефти выходит на плато по достижении 600 с.

Ввиду того, что дальнейшее повышение времени экстракции не позволяет увеличить отклик аналитов, время экстракции 600 с было выбрано в качестве оптимального для твердофазной микроэкстракции углеводородов нефти из образцов воды.

Последующие эксперименты проводили при времени экстракции 600 с.

3.1.5 Изучение влияния добавки соли

Добавка соли оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой и часто используется для увеличения эффективности экстракции аналитов.

Для определения влияния добавки соли на отклик углеводородов нефти, в растворы нефти и нефтяных фракций 1 и 2 объемом 2 мл вносили 0,25; 0,40; 0,55; 0,70 г хлорида натрия. Эксперимент проводили методом ТФМЭ/ГХ/МС при ранее определенных оптимальных параметрах пробоподготовки.

Результаты экспериментов представлены на рисунке 15.

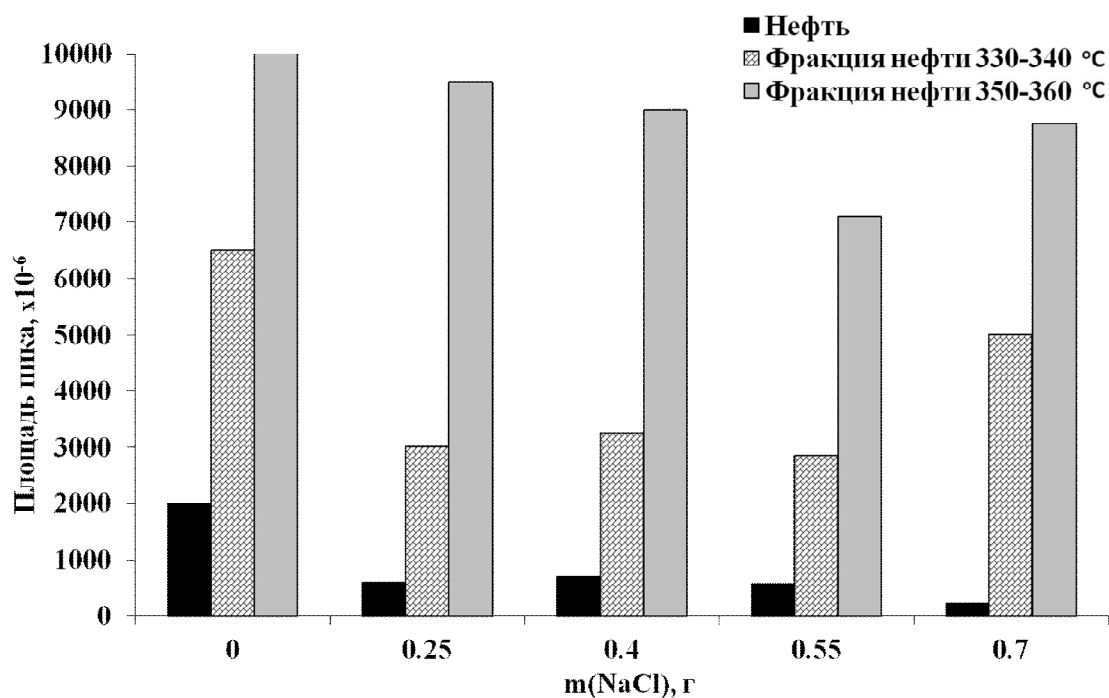


Рисунок 15 – Зависимость площади пика углеводородов нефти от массы добавленной соли

Результаты экспериментов показали, что с увеличением концентрации хлорида натрия отклик углеводородов нефти снижается для большинства образцов. Наибольший отклик зарегистрирован при анализе образцов нефти, не содержащей хлорида натрия. Причиной такого эффекта может быть снижение растворимости нефти в воде с образованием третьей фазы в системе – неполярной органической, которая не имеет контакта с газовой фазой, что затрудняет процесс экстракции углеводородов из газовой фазы над образцами воды.

Таким образом, наиболее целесообразно проводить твердофазную микроэкстракцию углеводородов нефти из газовой фазы над водой без добавления соли. В случае анализа образца воды, содержащего значительные количества растворенных солей, для достижения большей точности необходимо корректировать методику анализа с применением метода добавок либо метода внутреннего стандарта.

3.1.6 Изучение влияния среды

pH раствора оказывает существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над водой. Как правило, эффективность экстракции слабых оснований выше при высоких pH, а слабых кислот – при низких pH, что объясняется большей растворимостью в воде ионов, чем соответствующих нейтральных молекул. Для установления влияния pH на эффективность твердофазной микроэкстракции углеводородов нефти из воды, к раствору нефти концентрацией 10 мг/л объемом 2 мл

добавляли 10 мкл 1М соляной кислоты либо гидроксида калия и анализировали методом ТФМЭ при ранее определенных оптимальных параметрах.

Результаты анализа представлены на рисунке 16.

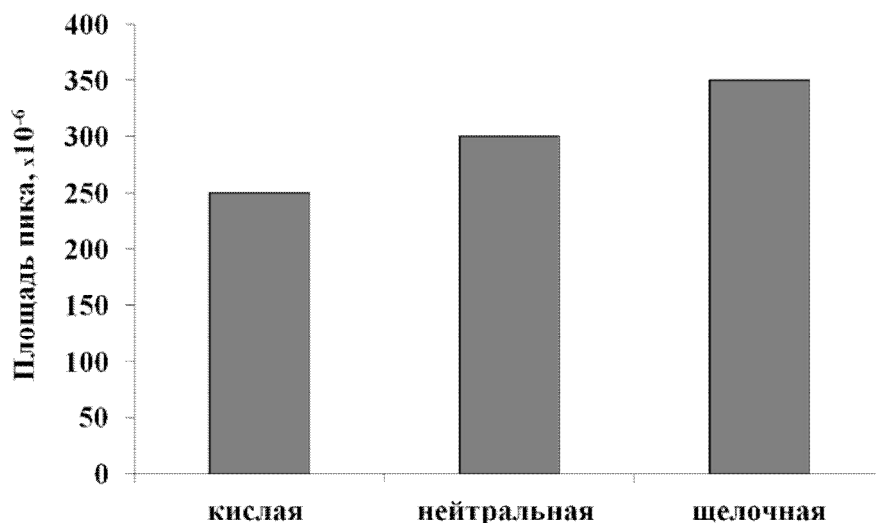


Рисунок 16 – Зависимость площади пика углеводородов нефти от pH среды раствора

Результаты анализа показали, что увеличение pH раствора приводит к увеличению отклика углеводородов нефти с месторождения Косчагыл, что вызвано преобладанием слабоосновных соединений в составе нефти, которая представляет собой сложную смесь углеводородов различных классов и их производных. Разница между результатами анализов кислого и основного раствора нефти составляла менее 30%, однако для других нефтей разница может быть больше и будет определяться концентрацией ионизируемых соединений в них.

Таким образом, для определения суммарного содержания углеводородов нефти в воде твердофазная микроэкстракция наиболее эффективна из газовой фазы. Оптимальным покрытием является полидиметилсилоксан толщиной 100 мкм, которое обеспечивает наибольшую эффективность экстракции углеводородов нефти из газовой фазы над водой. Температурой экстракции, обеспечивающей наибольший отклик углеводородов нефти, является 80°C. С увеличением времени экстракции площадь пика углеводородов нефти возрастает и выходит на плато по достижении 600 с. С увеличением концентрации соли отклик углеводородов нефти снижается, поэтому целесообразно проводить твердофазную микроэкстракцию углеводородов нефти из газовой фазы над водой без добавления соли, а в случае анализа образца воды, содержащего значительные количества растворенных солей, необходимо корректировать метод анализа с применением метода добавок либо метода внутреннего стандарта. Увеличение pH раствора приводит к увеличению отклика углеводородов нефти с месторождения Косчагыл, для

достижения большей точности метода необходимо контролировать рН перед выполнением анализа [133].

3.1.7 Получение градуировочной зависимости

Нефть с различных месторождений имеет различный химический и фракционный состав, а также различные физические свойства, что, в конечном счете, приводит к различиям в процессе твердофазной микроэкстракции углеводородов из газовой фазы над образцами воды. Поэтому для получения градуировочной зависимости необходимо использовать образец нефти с обследуемого месторождения. Образец нефти должен быть очищен от воды и механических примесей.

Процесс приготовления градуировочных растворов описан в п.2.3.1. Измерение проводили по 5 раз для каждого образца. Содержание углеводородов нефти в градуировочных образцах и соответствующие им средние значения площадей пика (интенсивность аналитического сигнала) представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Результаты определения углеводородов нефти в градуировочных образцах воды методом ТФМЭ/ГХ/МС

<i>N</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$S_{УН}$, мг/л	0,02	0,1	0,2	0,6	1,0	1,4	2,0	6,0	10,0
S , у.е., $\times 10^{-6}$	4,63	10,68	21,48	54,38	77,56	113,06	155,47	438,32	704,2
Примечание - 1. <i>N</i> - номер градуировочного образца 2. $S_{УН}$ - содержание углеводородов нефти в градуировочном образце, мг/л 3. S - среднее значение интенсивности аналитического сигнала углеводородов нефти, у.е									

Полученная градуировочная зависимость (рисунок 17) линейна при установленных оптимальных параметрах определения в диапазоне концентраций от 0,02 до 10,0 мг/л. Коэффициент аппроксимации составил 0,9994.

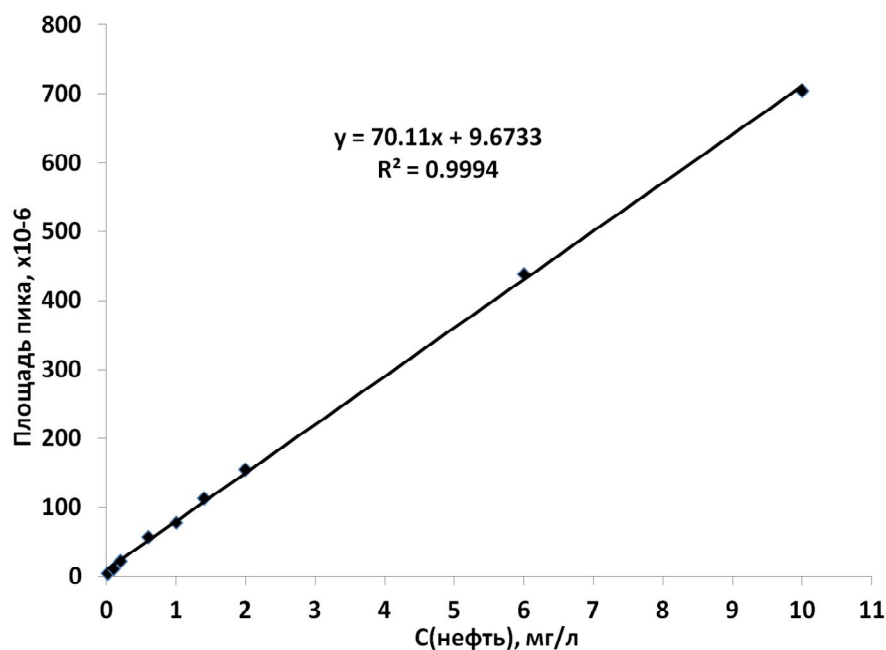


Рисунок 17 – Градуировочная зависимость площади пика углеводородов нефти от их концентрации в воде

Для использования градуировочной зависимости в целях количественного определения углеводородов нефти в водных образцах метрологические характеристики методики были определены с помощью ИСО 8466–2 [134].

3.1.8 Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений концентрации суммарного содержания углеводородов нефти в воде с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием

Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений суммарного содержания углеводородов нефти в воде проводили согласно ИСО 8466-2. Данные первого и второго порядка калибровочной функции рассчитывали из измеренных значений, полученных из градуировочных образцов. Полученные данные использовали для дальнейшего статистических расчетов.

Обработка данных для линейной калибровочной функции

Остаточное стандартное отклонение (разброс измеренных значений вокруг линии регрессии, градуировочной зависимости):

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - 2}} \quad \text{где} \quad \hat{y}_i = a + bx_i \quad (1)$$

Стандартное отклонение процесса:

$$s_{x0} = \frac{s_y}{b} \quad (2)$$

Коэффициент вариации процесса = относительное стандартное отклонение процесса

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} \cdot 100 (\%) \quad (3)$$

Результаты метрологической обработки, полученные с помощью линейной калибровочной функции

Аналитический результат и доверительные интервалы были рассчитаны с помощью линейной калибровочной функцией следующим образом:

$$\hat{x} \pm CI(\hat{x}) = \frac{\hat{y} - a}{b} \pm s_{xo} \cdot t(P = 95\%, f = N_c - 2) \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{N_a} + \frac{(\hat{y} - \bar{y})^2}{b^2 \cdot Q_{xx}}} \quad (4)$$

где \hat{y} измерение, полученное от неизвестного образца, $\hat{y} = 0,6$ у.е.

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{1}{N} \cdot (\sum x_i)^2 = 92,87 (\text{мг/л})^2 \quad (5)$$

$$Q_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{1}{N} \cdot (\sum y_i)^2 = 45,67 \text{ у.е.}^2 \quad (6)$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i \cdot y_i) - \left(\frac{1}{N} \cdot \sum x_i \cdot \sum y_i \right) = 65,11 \text{ у.е.} \cdot (\text{мг/л}) \quad (7)$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum x_i = 21,32 \text{ мг/л} \quad (8)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum y_i = 15,82 \text{ у.е.} \quad (9)$$

$$b = \frac{Q_{xy}}{Q_{xx}} = 0,7011 \text{ у.е./мг/л} \quad (10)$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} = 0,0967 \text{ у.е.} \quad (11)$$

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \cdot \left(Q_{yy} - \frac{Q_{x^2y}}{Q_{xx}} \right)} = 0,0626 \text{ у.е.} \quad (12)$$

$$s_{xo} = \frac{s_y}{b} = 0,0892 \text{ мг/л} \quad (13)$$

$$V_{xo} = \frac{s_{xo}}{\bar{x}} \cdot 100\% = 3,77\% \quad (14)$$

$$y_a = a + s_y \cdot t \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\bar{x}^2}{Q_{xx}}} = 0,2179 \text{ у.е.} \quad (15)$$

$$x_a = 2 \cdot \frac{\gamma_a - a}{b} = 0,3458 \text{ мг/л} \quad (16)$$

$t (f=N-2=7, P=95\%)=2,365$

Результаты метрологических расчетов, полученные с помощью линейных калибровочных функций второго порядка

Аналитический результат и доверительные интервалы могут быть рассчитаны с помощью линейных калибровочных функций второго порядка следующим образом:

Результат для отрицательной кривизны:

$$\hat{x} = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}}$$

Результат для положительной кривизны:

$$\hat{x} = -\frac{b}{2c} + \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}}$$

$$CI(\hat{x}) = \frac{s_y \cdot t}{(b + 2c\hat{x})} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_c} + \frac{1}{N_a} + \frac{1}{Q_{x^4} \cdot Q_{xx} - (Q_{x^3})^2} \cdot \left\{ (\hat{x} - \bar{x})^2 Q_{x^4} + \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N_c} \right)^2 Q_{xx} - 2 \cdot (\hat{x} - \bar{x}) \cdot \left(\hat{x}^2 - \frac{\sum x_i^2}{N_c} \right) \cdot Q_{x^3} \right\}} \quad (17)$$

$$Q_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{1}{N} \cdot (\sum x_i)^2 = 92,87 \text{ (мг/л)}^2$$

$$Q_{xy} = \sum (x_i \cdot y_i) - \left(\frac{1}{N} \cdot \sum x_i \cdot \sum y_i \right) = 65,11 \text{ у.е.* (мг/л)}$$

$$Q_{x^3} = \sum x_i^3 - \left(\frac{1}{N} \cdot \sum x_i \cdot \sum x_i^2 \right) = 8,8834\text{E}+02 \text{ (мг/л)}^3$$

$$Q_{x^4} = \sum x_i^4 - \left(\frac{1}{N} (\sum x_i^2)^2 \right) = 9,0331\text{E}+03 \text{ (мг/л)}^4$$

$$Q_{x^2y} = \sum (x_i^2 \cdot y_i) - \left(\frac{1}{N} \cdot \sum y_i \cdot \sum x_i^2 \right) = 6,1943\text{E}+02 \text{ (мг/л)}^2 \cdot \text{у.е.}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum x_i = 21,32 \text{ мг/л}$$

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum y_i = 15,82 \text{ у.е.}$$

Коэффициенты регрессионной функции:

$$c = \frac{Q_{xy} \cdot Q_{x^3} - Q_{x^2y} \cdot Q_{xx}}{(Q_{x^3})^2 - Q_{xx} \cdot Q_{x^4}} = -6,3204\text{E}-03 \text{ у.е./ (мг/л)}^2$$

$$b = \frac{Q_{xy} - c \cdot Q_{x^3}}{Q_{xx}} = 0,7616 \text{ у.е./ (мг/л)}$$

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} - \frac{c}{N} \sum x_i^2 = 0,0542 \text{ у.е.}$$

Таким образом, функция второго порядка выглядит следующим образом:

$$y = 0,0542 \text{ у.е.} + 0,7616 \text{ у.е./ (мг/л)} \cdot x - 6,3204\text{E-}03 \text{ у.е./ (мг/л)}^2 \cdot x^2$$

Остаточное среднеквадратичное отклонение:

$$s_y = \sqrt{\frac{1}{N-3} \cdot (\sum y_i^2 - a \cdot \sum y_i - b \cdot \sum x_i y_i - c \cdot \sum x_i^2 y_i)} = 0,0316 \text{ у.е.}$$

Чувствительность:

$$E = b + 2 \cdot c \cdot \bar{x} = 0,7316 \text{ у.е./ (мг/л)}$$

Стандартное отклонение процесса:

$$s_{xo} = \frac{s_y}{E} = 0,0432 \text{ мг/л}$$

Аналитические результаты квадратичной калибровочной функции второго порядка:

$$\hat{x} = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\left(\frac{b}{2c}\right)^2 - \frac{a - \hat{y}}{c}} = 0,72 \text{ мг/л.}$$

Учитывая, что $t (f=N-3=6, P=95\%)=2,447$, то доверительный интервал составляет:

$$CI(\hat{x}) = 0,083 \text{ мг/л}$$

Таким образом, конечный результат квадратичной калибровочной функции выглядит следующим образом:

$$\hat{x} \pm CI(\hat{x}) = 0,72 \text{ мг/л} \pm 0,083 \text{ мг/л} \quad \text{или}$$

$$\hat{x} \pm \frac{CI(\hat{x})}{\hat{x}} \cdot 100\% = 0,72 \text{ мг/л} \pm 11,47\%$$

Тест на линейность (Mandel Test)

Тест Манделя рекомендуется для математической проверки линейности.

Тест основан на предположении, что относительно большие отклонения измеряемых значений от прямой линии, вызванные нелинейностью и могут быть уменьшены путем выбора «лучшей» регрессионной модели, в данном случае второго порядка функции.

Остаточное стандартное отклонение первого порядка калибровочной функции:

$$S_{y1}=0,0626 \text{ у.е.}$$

Остаточное стандартное отклонение второго порядка калибровочной функции:

$$S_{y2}=0,0316 \text{ у.е.}$$

$$N=9$$

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2 = 0.02139 \text{ у.е.}$$

F-тест:

$$TV = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} = 21$$

$$F_{\text{таб.}}(f1 = 1, f2=6, P=99\%) = 5,99$$

Так как $TV \gg F$, регрессия второго порядка достигается значительно лучше.

Таким образом, для определения углеводов нефти в водных образцах следует использовать калибровочную функцию второго порядка, при доверительном интервале $0,72 \pm 0,083$ мг/л.

3.2 Разработка методики экспрессного определения суммарного содержания нефтяных углеводов в образцах почв с применением твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией

Применение метода твердофазной микроэкстракции для определения суммарного содержания углеводов нефти в образцах почв позволит существенно снизить временные и финансовые затраты на проведение анализа, полностью автоматизировать процесс анализа и пробоподготовки, а метод ГХ/МС позволит обеспечить получение максимально возможной информации о токсичных химических соединениях, присутствующих в образце.

Метод ТФМЭ обладает большей селективностью по отношению к летучим углеводородам нефти, с которыми ученые связывают наибольшие экологические риски ввиду их высокой мобильности в окружающей среде и токсичности по отношению к живым организмам.

Разработка методики определения суммарного содержания нефтяных углеводородов в образцах почв включала в себя следующие основные этапы:

- 1) выбор оптимального экстракционного покрытия;
- 2) выбор оптимальных условий экстракции – температура и время;
- 3) получение градуировочных зависимостей для различных типов почв;
- 4) получение градуировочных зависимостей для различных типов нефтей и нефтепродуктов.

Эксперименты проводили на образцах почв, отобранных с месторождения Косчагыл, а также загрязненных нефтями в лаборатории (концентрация 10 г/кг).

3.2.1 Выбор оптимального экстракционного покрытия

В ходе экспериментов опробованы следующие типы экстракционных покрытий:

- 1) 100 мкм полидиметилсилоксан (ПДМС);
- 2) 7 мкм полидиметилсилоксан;
- 3) 65 мкм полидиметилсилоксан/дивинилбензол (ПДМС/ДВБ);
- 4) 85 мкм Карбоксен/полидиметилсилоксан (КАР/ПДМС).

Для проведения анализа использовали следующие параметры:

- температура экстракции: 95°C,
- время десорбции 60 сек,
- время экстракции: 1 мин.

Параметры хроматографирования представлены п 2.4.5.

Результаты анализа приведены на рисунке 18.

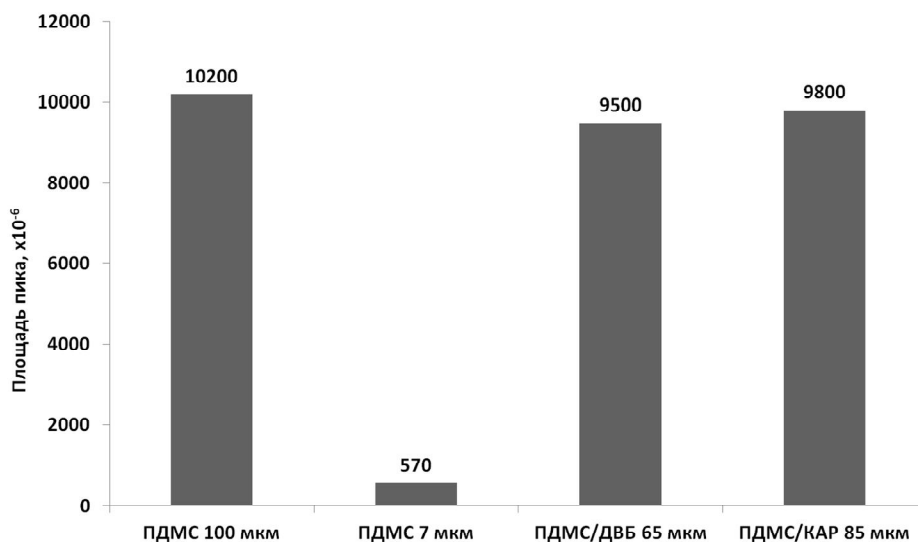


Рисунок 18 – Эффективность экстракции нефтяных углеводородов из почв, загрязненных нефтью с месторождения Косчагыл

На основании полученных данных был сделан вывод о том, что 100 мкм покрытие на основе полидиметилсилоксана обеспечивает наибольшую степень экстракции углеводородов нефти из загрязненных почв. Высокая

эффективность данного покрытия объясняется сильными гидрофобными свойствами полидиметилсилоксана, в результате чего наблюдается его высокое сродство по отношению к гидрофобным углеводородам нефти. Кроме того, покрытие на основе полидиметилсилоксана отличается высокой химической и термической стойкостью в течение длительного времени.

Таким образом, 100 мкм ПДМС покрытие было выбрано в качестве оптимального и было использовано во всех последующих анализах.

3.2.2 Выбор оптимальной температуры и времени экстракции

Выбор оптимальной температуры экстракции

Для экстракции опробованы следующие температуры: 70, 95, 120 и 150°C.

Для проведения анализа использовали следующие параметры:

- экстракционное покрытие: 100 мкм полидиметилсилоксан,
- время экстракции: 10 мин,
- время десорбции: 1 мин.

В ходе экспериментов показано (рисунок 19), что с увеличением температуры от 70 до 150°C площадь пика углеводородов непрерывно возрастает и температура 150°C обеспечивает наибольший аналитический сигнал. Кроме того, стоит отметить, что с увеличением температуры хроматограмма, полученная с использованием ТФМЭ, все более соответствует реальному химическому составу нефти, находящейся в почве.

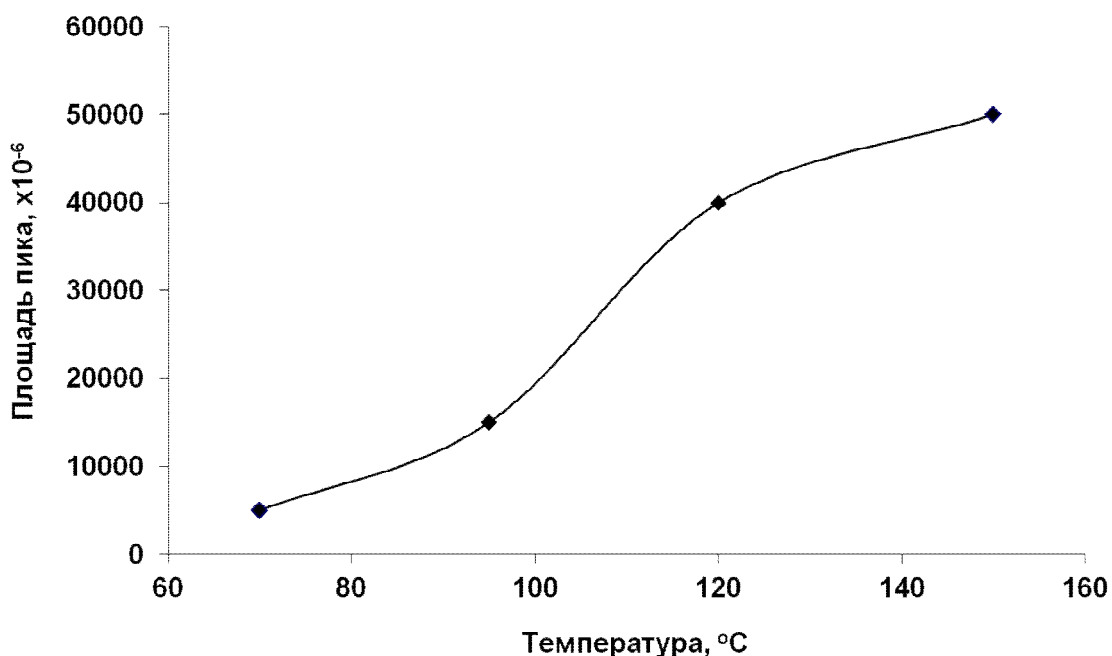


Рисунок 19 – Влияние температуры экстракции на площадь пика углеводородов нефти

Однако в ходе последующего опробования данного режима на реальных образцах почв различного типа и влажности установлено, что при температурах 120 и 150°C в экстракционном сосуде существенно повышается давление за

счет испарения воды, содержание которой в образцах почв с зон нефтедобычи варьируется от 5 до 30%. Повышенное давление в данном случае приводит к частичной разгерметизации экстракционного сосуда и потерям части анализируемых веществ, а также может привести к полному разрушению виалы.

Чувствительность метода на основе твердофазной микроэкстракции очень высока, поэтому целесообразно в ущерб увеличению сигнала добиться наибольшей надежности и точности конечной методики. Кроме того, следует учитывать тот факт, что при более низких температурах селективно экстрагируются более легкие нефтяные фракции, представляющие наибольшую угрозу окружающей среде и человеку [115].

Поэтому температура 95°C была выбрана в качестве оптимальной для экстракции углеводородов нефти из почв. Увеличение температуры экстракции до 150°C необходимо лишь при анализе очень малых концентраций углеводородов, и допускается лишь для образцов с влажностью менее 10% либо предварительно высушенных при температуре 105°C.

3.2.3 Выбор оптимального времени экстракции

Для проведения анализа образцы почв с суммарной концентрацией углеводородов 10 г/кг анализировали с методом ТФМЭ/ГХ/МС при использовании времени экстракции 10; 30; 60; 120; 180 и 300 с.

Анализ проводили при следующих параметрах:

- экстракционное покрытие: 100 мкм полидиметилсилоксан,
- температура экстракции: 95 °С,
- время десорбции 1 мин.

Полученная кривая зависимости отклика углеводородов от времени экстракции представлена на рисунке 20. Как видно из рисунка, отклик углеводородов возрастает с увеличением времени экстракции и выходит на плато по достижении 60 с, после чего отклик существенно не меняется. На основании полученных данных сделан вывод, что время экстракции 60 с является оптимальным, так как обеспечивает высокий сигнал при минимальных временных затратах на экстракцию.

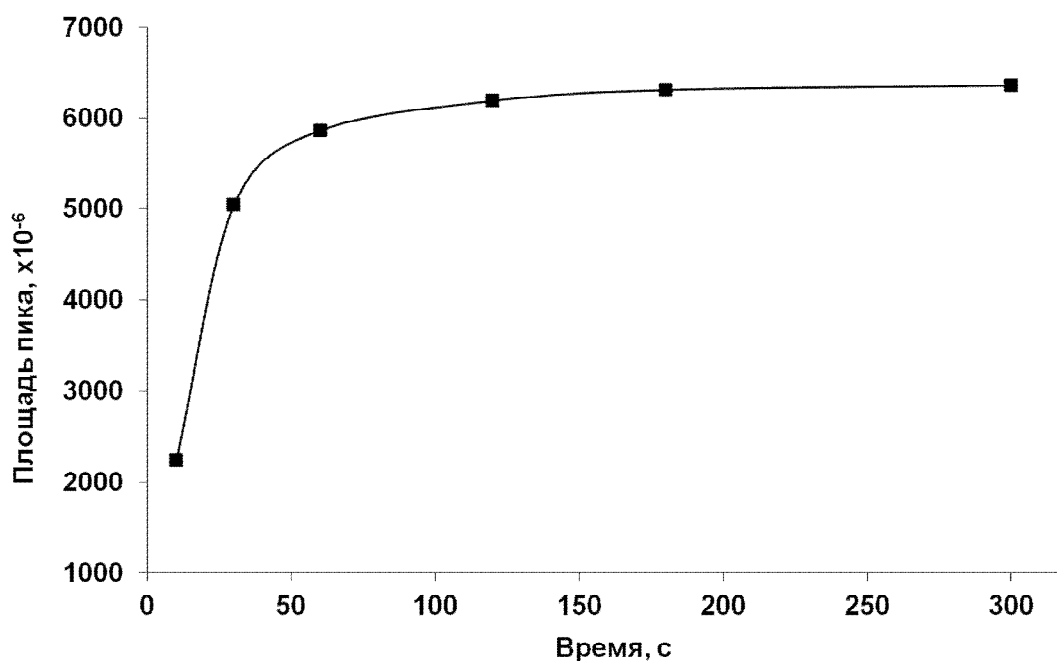


Рисунок 20 – Влияние времени экстракции на площадь пика углеводородов нефти

3.2.4 Получение градуировочных зависимостей для сухой почвы

Для получения градуировочных зависимостей были приготовлены следующие образцы:

- образцы почвы типа 1, загрязненные нефтью с месторождения Косчагыл концентрациями 1,0; 5,0; 30 и 50 г/кг;

- образцы почвы типа 2, загрязненные нефтью с месторождения Косчагыл концентрациями 1,0; 5,0; 30 и 50 г/кг;

- образцы почвы типа 1, загрязненные нефтью с месторождения Жетыбай концентрациями 1,0; 5,0; 30 и 50 г/кг;

- образцы почвы типа 2, загрязненные нефтью с месторождения Жетыбай концентрациями 1,0; 5,0; 30 и 50 г/кг;

Образцы анализировали при следующих параметрах:

экстракционное покрытие: 100 мкм полидиметилсилоксан,

температура экстракции: 95 °С,

время экстракции: 60 с,

время десорбции 1 мин,

температура испарителя: 250°С,

колонка: HP-Innowax длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм,

температура хроматографирования: 40°С (выдержка 10 мин), нагрев со скоростью 5°С/мин до 240°С (выдержка 30 мин),

детектирование: полный ионный ток в интервале массовых чисел m/z 34-600.

Полученные градуировочные зависимости представлены на рисунке 21.

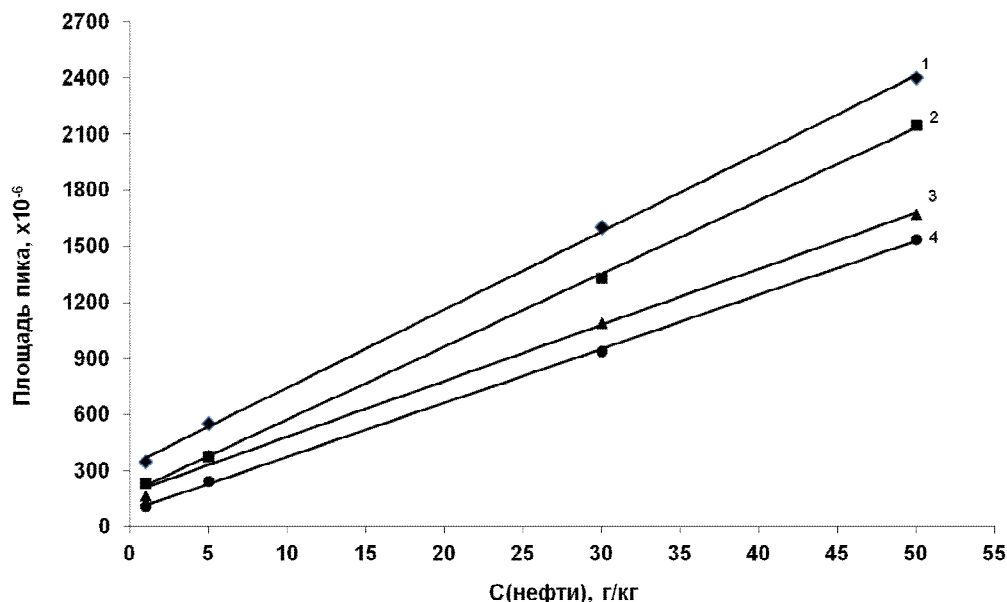


Рисунок 21 – Градуировочные зависимости, полученные для разных типов почв, загрязненных нефтями с месторождений Косчагыл (1 и 2) и Жетыбай (3 и 4)

Как видно из рисунка 21, все градуировочные зависимости отличаются хорошей линейностью и, как следствие, могут быть использованы для количественного определения углеводородов нефти в загрязненных почвах. Градуировочные зависимости, полученные для разных типов почв между собой отличаются несущественно – тангенсы угла наклона данных зависимостей практически совпадают.

Градуировочные зависимости, полученные с использованием нефтей с различных месторождений, отличаются несущественно, однако для проведения количественного анализа рекомендуется использовать градуировку, полученную с использованием нефти с конкретного месторождения, что не вызывает особых трудностей.

Таким образом, установлены оптимальные параметры методики определения суммарного содержания углеводородов нефти с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией: экстракционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 95°C, время экстракции 60 с. Полученные с использованием оптимальных параметров градуировочные зависимости являются линейными и могут быть использованы для проведения количественного анализа [135].

3.2.5. Апробация методики ГХ/МС/ТФМЭ на реальных образцах

Для апробации методики ГХ/МС/ТФМЭ на реальных образцах было проведено эколого-химическое обследование месторождения «Косчагыл».

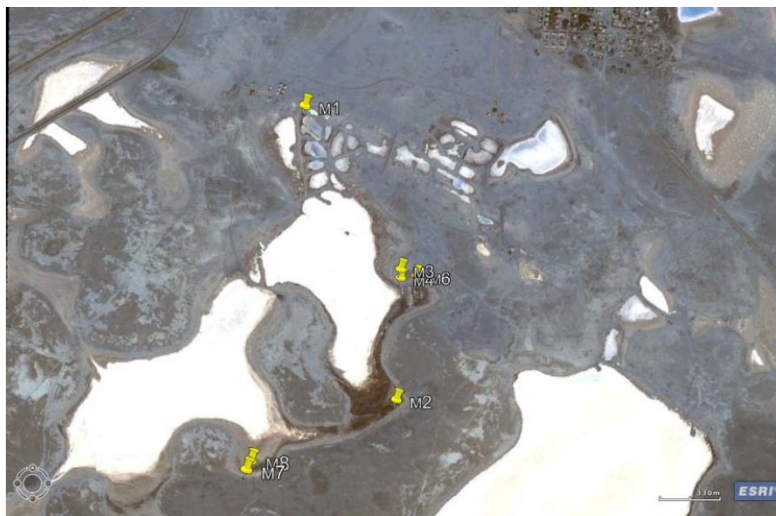
Месторождение «Косчагыл» расположено на территории Жылыойского района Атырауской области Республики Казахстан. Район представляет равнинное плато. Климат резко континентальный, крайне засушливый, с жарким летом и умеренно холодной зимой. Район характеризуется сильными ветрами и пыльными бурями. Преобладают ветры северо-восточного направления. Глубина промерзания грунта достигает 1 метра.

Анализ образцов почв месторождения «Косчагыл»

При проведении анализа почв на содержание углеводородов нефти, отбор проб почвы проводят в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02 [136].

Отобранные пробы почвы с месторождения «Косчагыл» массой 50 г, подлежащие анализу, сушат при комнатной температуре и растирают в фарфоровой ступке. Затем пробу квартуют и отбирают для анализа параллельные навески массой 2 г в виалы объемом 20 мл.

Большинство отобранных образцов почв были влажные, в связи с тем что загрязненная нефтью территория месторождения «Косчагыл» представляет собой несколько озер, которые ранее были использованы в качестве нефтяных амбаров (рисунок 22), после чего, по-видимому, были перемешаны с грунтом (рисунки 23) и на момент проведения обследования представляли собой смесь грунта и нефти повышенной вязкости. Углеводороды нефти за счет меньшей, чем у воды плотности, располагаются на водной поверхности, за счет чего при достаточном уровне воды в озерах способны попадать на близлежащие территории. Кроме того, дождевые воды на поверхности нефтяного загрязнения могут собираться в любой сезон, чему способствует нефтяная пленка на поверхности почвы и сор (рисунок 24).



Снимок сделан в июне 2010 г. спутником WorldView-2, разрешение - 2,5 м, мультиспектральный режим, приобретен в августе 2010 г., изображение сформировано в бесплатном программном обеспечении ESRI ArcGIS Explorer.

Рисунок 22 - Спутниковый снимок месторождения Косчагыл



Рисунок 23 – Загрязненный участок в северной части месторождения Косчагыл



Рисунок 24 – Дождевые воды на поверхности загрязнения на месторождении Косчагыл

Для апробации и сравнения разработанной методики анализ реальных образцов почв проводили методом ГХ/МС (ТЖ-экстракция) и ТФМЭ/ГХ/МС. Результаты анализа представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Результаты анализа реальных образцов почв методом ГХ/МС (ТЖ-экстракция) и ТФМЭ/ГХ/МС

№	Шифр пробы	Суммарное содержание углеводородов нефти, г/кг	
		ГХ/МС	ГХ/МС/ТФМЭ
1	М1.2	47,7	89,5
2	М1.4	30,9	57,6
3	М1.5	42,9	93,5
4	М1.6	25,0	56,3
5	М1.7	10,8	34,6
6	М1.8	33,5	89,4
8	М1.Ш1.1	34,5	75,4
9	М1.Ш1.2	13,5	54,8
10	М1.Ш1.3	24,6	44,5

В ходе анализа реальных образцов почв было показано, что результаты полученные методом ТФМЭ/ГХ/МС завышены 2-3 раза. Это обусловлено тем, что после сушки образцов при комнатной температуре содержание воды в образцах почв с зон нефтедобычи варьировалась от 5 до 30% и, по-видимому, влажность и тип почвы оказывают существенное влияние на процесс твердофазной микроэкстракции органических соединений из газовой фазы над образцом. Таким образом, во время апробации методики было установлено, что определение углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ/ГХ/МС без контроля влажности образцов может привести к большим отклонениям результатов и ошибкам.

В связи с этим была поставлена задача изучить влияние влажности и типа почв на ТФМЭ углеводородов нефти из почвы.

3.2.6 Влияние влажности и типа почвы на ТФМЭ углеводородов нефти из почвы

Для изучения влияния влажности и типа почвы на твердофазную микроэкстракцию углеводородов нефти из почвы были использованы образцы почвы с различным гранулометрическим составом: рыхляк, глина и суглинок. Из каждого типа почв отбирали 3 фракции по 15 г. Перед экспериментом все образцы почвы были высушены в печи при 105°C в течение 4 часов до постоянной массы. Все образцы загрязняли нефтью с месторождения Косчагыл,

концентрации нефти были равны 1 и 30 г/кг. Затем образцы выдерживали в закрытых сосудах в течение 2 дней для установления равновесия между твердой и газовой фазами. В виалы на 20 мл взвешивали 2 г каждого образца. Перед анализом образцы почвы увлажняли дистиллированной водой так, чтобы содержание влаги было равным 0; 5; 10; 15; 20 и 25%. Затем образцы анализировали методом ТФМЭ-ГХ-МС.

Результаты исследования показали, что повышение влаги в рыхляке и глине ведет к повышению отклика углеводородов нефти (рисунки 25 и 26), что может быть вызвано замещением углеводородов нефти в почве водой, вследствие большего сродства почвы к воде и низкого содержания органического вещества в почве.

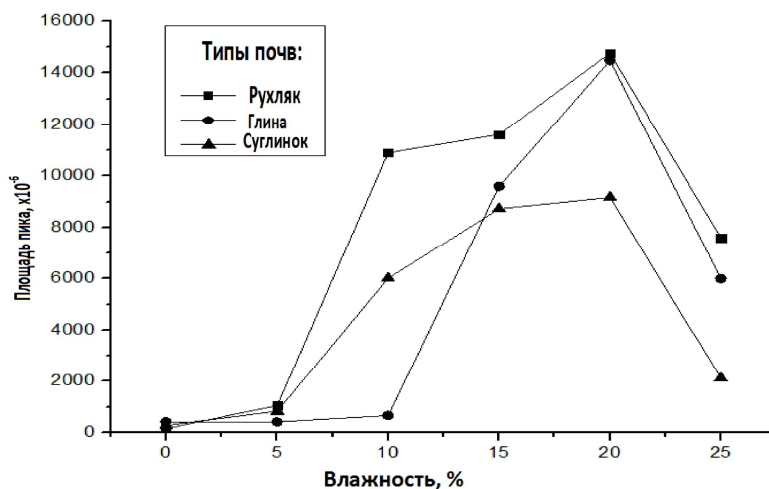


Рисунок 25 - Зависимость между площадью пика углеводородов нефти и содержанием влаги для разных типов почв при С(УН) = 1 г/кг

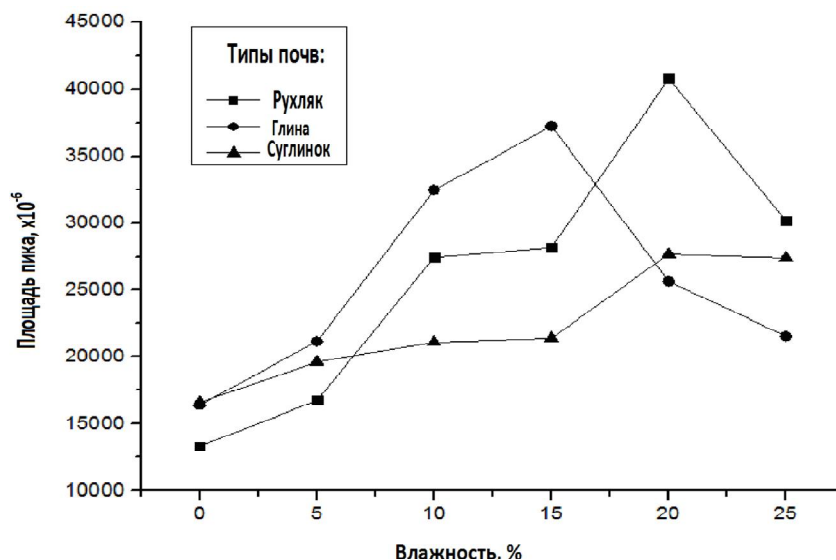


Рисунок 26 - Зависимость между площадью пика углеводородов нефти и содержанием влаги для разных типов почв при С(УН) = 30 г/кг

Было установлено, что при концентрации углеводородов нефти в 30 г/кг повышение содержания влаги в глине ведет к повышению отклика углеводородов нефти, который достигает максимума при 15-20 % влаги в зависимости от типа почв, затем постепенно идет вниз. При концентрации углеводородов нефти в 1 г/кг максимальный отклик наблюдался при содержании влаги 20%, затем также уменьшался. Понижение отклика может быть вызвано насыщением почвы водой, приводя к образованию слоя воды над почвой. Это ведет к понижению площади поверхности для взаимодействий образца с газовой фазой, что в свою очередь, ведет к низкой испаряемости углеводородов.

Результаты анализа показали, что для одной и той же концентрации углеводородов повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению отклика углеводородов нефти при ТФМЭ. Этот эффект особенно ярко выражен при низких концентрациях углеводородов нефти.

3.2.7 Влияние добавок различных растворителей на ТФМЭ углеводородов нефти из почвы

Определение углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ-ГХ-МС без контроля над влажностью образцов может привести к большим отклонениям результатов и ошибкам, особенно при низких концентрациях. Для минимизирования влияния содержания влаги, перед анализом в образцы можно добавить избыток воды и аккуратно перемешать в виале во время экстракции, что также приведет к замещению углеводородов нефти водой и увеличению эффективности экстракции. Во избежание влияния влажности на отклик было решено добавлять 5 мл дистиллированной воды в виалы на 20 мл с 2 г образца почвы. Главным недостатком этого метода является возможное формирование пленки нефти на поверхности воды, что затрудняет количественное определение углеводородов нефти. Эксперименты подтвердили данную теорию: повышение содержания углеводородов нефти в почве свыше 100 мг/кг не привело к повышению отклика углеводородов нефти методом ТФМЭ/ГХ/МС. Пленка нефти визуально наблюдалась при содержании углеводородов нефти в почве свыше 10 г/кг.

Для устранения этой проблемы было предложено добавление органического растворителя к смеси почва-вода. Это обеспечит большую растворимость углеводородов в воде.

Целью следующего анализа было установить влияние добавления ацетона и изопропанола на ТФМЭ углеводородов нефти из системы почва-вода. Оба растворителя хорошо растворимы в воде и могут обеспечить лучшую растворимость тонкой пленки нефти.

Полученные данные (рисунок 27) показали, что добавление ацетона и изопропанола ведет к понижению отклика углеводородов нефти, как и ожидалось, поскольку они улучшают растворимость нефти в воде и препятствуют испарению углеводородов. Изопропанол проявляет больше

гидрофобных свойств, чем ацетон, $\log K_{об} = 0,05$ и $\log K_{об} = - 0,24$, соответственно, и поэтому должен обеспечить лучшую растворимость углеводородов в воде. Несмотря на тот факт, что добавление изопропанола обеспечивает больший отклик, чем ацетон. Это может быть вызвано более эффективной экстракцией углеводородов из почвы более гидрофобным растворителем.

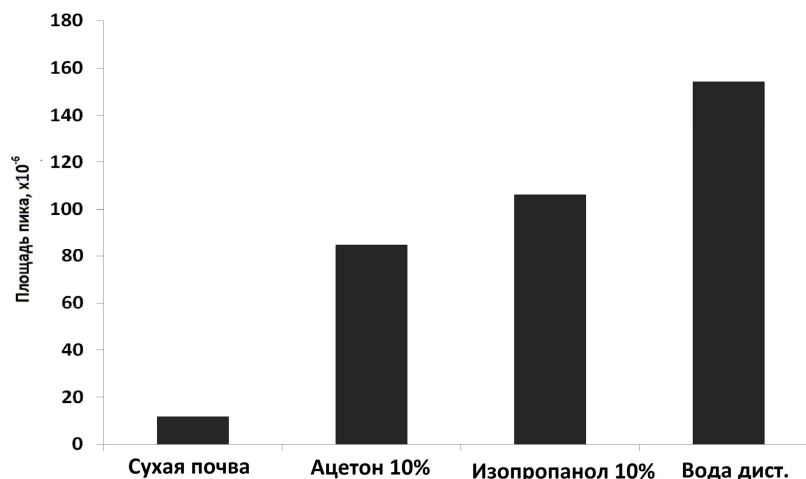


Рисунок 27 - Влияние добавления различных полярных растворителей к почве на отклик углеводородов нефти

На следующей стадии было изучено влияние добавления разных количеств изопропанола к системе почва-вода (рисунок 28). Было установлено, что повышение концентрации изопропанола ведет к постепенному повышению отклика углеводородов нефти, с максимумом при 10%. Повышение отклика может быть объяснено более эффективной экстракцией углеводородов из почвы.

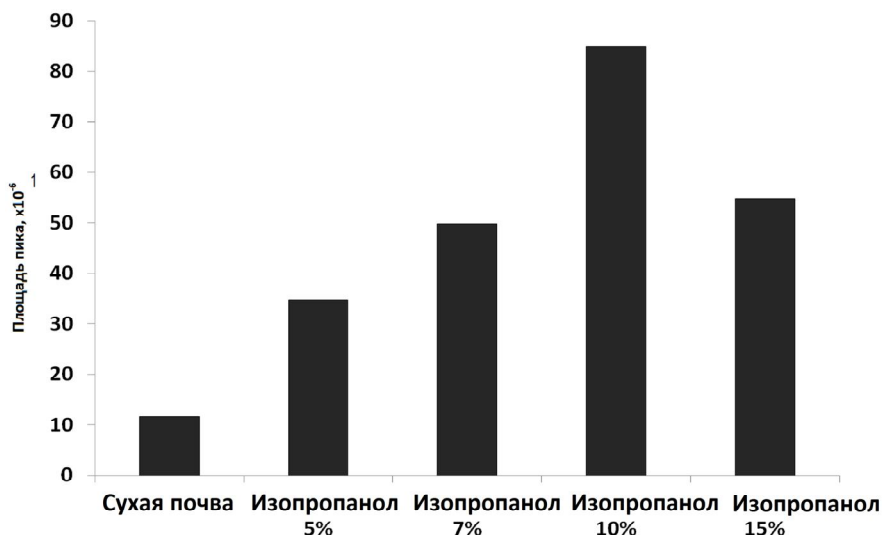


Рисунок 28 - Влияние концентрации изопропанола на ТФМЭ углеводородов нефти из смеси почва-воды

Таким образом, было установлено, что добавление растворителя к смеси почва-вода позволяет достичь растворения нефтяной пленки на поверхности воды и обеспечивает лучшую экстракцию углеводородов из почвы в водную фазу. Изопропанол является наиболее подходящим растворителем для этой цели. Установлено, что его оптимальная концентрация равна 10%.

3.2.8. Построение градуировочных зависимостей

Для проверки оптимизированных параметров был построен калибровочный график площади пика углеводородов нефти при ТФМЭ-ГХ-МС от их содержания в почве. Калибровочный график оказался линейным в интервале от 0,01 до 1 г/кг (рисунок 29). При концентрации свыше 1 г/кг калибровочная кривая изгибается, что может быть вызвано насыщением поверхности волокна.

Градуировочная зависимость установлена для 5 точек градуировки в пяти параллелях:

№	C, г/кг	S1	S2	S3	S4	S5	Scp.
1	0,01	15,3	15,0	14,9	15,2	15,1	15,2
2	0,05	146,8	147	146,8	146,5	148,6	147,7
3	0,1	235,1	234,6	234,6	235,5	237,0	235,9
4	0,2	999,5	1001,5	998,7	998,5	1002	1000,7
5	1,0	2094	2088	2067	2087	2042	2068,0

На рисунке приведен градуировочный график зависимости площади пика от концентрации нефти. Коэффициент корреляции R составляет 0,999.

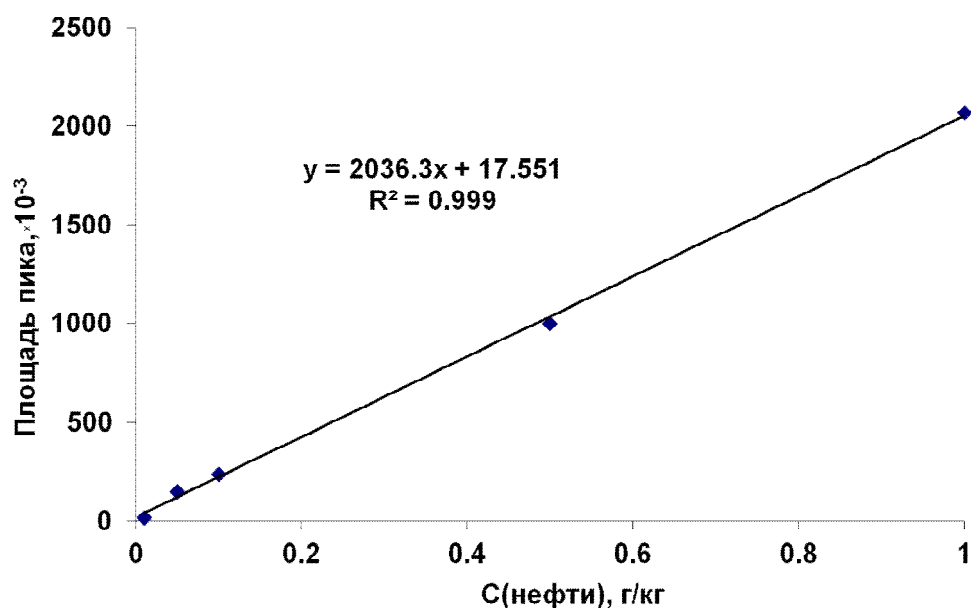


Рисунок 29 - Калибровочный график углеводородов нефти при ТФМЭ-ГХ-МС из почвы

Таким образом, полученная линейная калибровочная кривая показала эффективность оптимизированных параметров экстракции. Оптимизированный метод был применен для количественного определения углеводородов нефти в образцах почв, отобранных с месторождения Косчагыл и загрязненных известным количеством углеводородов нефти. Полученные значения извлечения были в пределах 30-120%. Для достижения лучшей точности метода требуется дальнейшая оптимизация таких параметров, как температура и время экстракции, покрытие волокна и калибровка методами внутреннего стандарта и стандартных добавок.

Таким образом, в данной работе, были исследованы влияния содержания влаги и добавления растворителя на твердофазную микроэкстракцию углеводородов нефти из образцов почвы. Было установлено, что повышение влажности почвы ведет к повышению отклика углеводородов нефти, достигая максимума при 15-20%, в зависимости от типа почвы и концентрации углеводородов, затем идет на убыль. Для одной и той же концентрации углеводородов повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению отклика углеводородов нефти при ТФМЭ. Определение углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ-ГХ-МС без контроля над влажностью образцов может привести к большим отклонениям, особенно при низких концентрациях. Для минимизирования влияния содержания влаги, перед анализом в образцы можно добавить избыток воды (5 мл) [137].

Добавление растворителя к смеси почва-вода позволяет достичь растворения нефтяной пленки на поверхности воды и обеспечивает лучшую экстракцию углеводородов из почвы в водную фазу. Изопропанол является наиболее подходящим растворителем для этой цели. Установлено, что его оптимальная концентрация равна 10%.

Были построены калибровочные графики при оптимизированных параметрах. Проверка оптимизированного метода на модельных образцах обеспечила количественными данными, результаты находились в пределах 30-120% от реальных значений.

Схема анализа по предлагаемой методике представлена на рисунке 30.

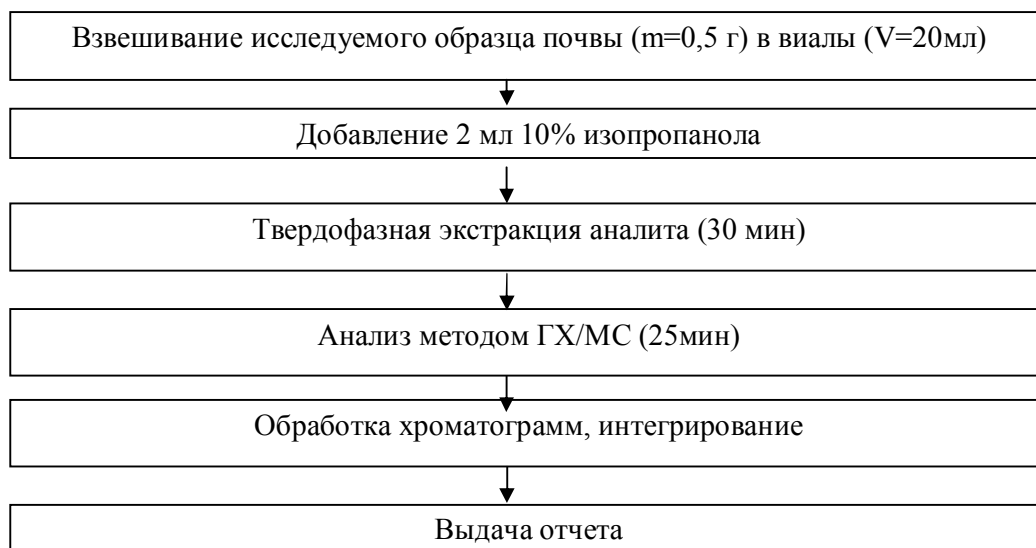


Рисунок 30 – Схема методики определения углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ/ГХ/МС

3.2.9. Определение метрологических характеристик методики выполнения измерений концентрации суммарного содержания углеводородов нефти в почве с использованием твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием

Оценка прецизионности (повторяемости и воспроизводимости), правильности и точности содержания массовой концентрации паров нефти в почве для всего диапазона определяемых концентраций выполнены в соответствии с РМГ 61-2003 [138].

Для обработки аналитических данных был использован метод оценки показателей качества методики анализа с применением набора для оценивания (OO_m) в виде аттестованного раствора (АР) с массовой концентрацией 10 мг/см^3 нефти в дихлорметане. Методика приготовления АР и расчет его метрологических характеристик приведены в приложении Б [139, 140].

Оценка прецизионности (повторяемости и воспроизводимости)

Образцы для оценивания представляли собой почву, в которую вносили определенное количество нефти, отвечающее каждому поддиапазону, соответственно, $OO-1$, $OO-2$ и $OO-3$.

Повторяемость и воспроизводимость оценивали путем статистической обработки результатов анализа образцов почв с различным содержанием углеводородов нефти. Для практического удобства пользования значениями показателей качества методики анализа для диапазона $0,01-1,0 \text{ г/кг}$ при оценивания (OO_m) было приготовлено на основе АР три образца. Образцы содержали массовую концентрацию нефти в дихлорметане в пределах исследуемого диапазона: $OO_1 = 0,02 \text{ г/кг}$; $OO_2 = 0,50 \text{ г/кг}$; $OO_3 = 1,0 \text{ г/кг}$.

Для каждого OO выполнено по 20 опытов с двумя параллельными определениями (X_{m1} и X_{m2}) в строгом соответствии с МВИ. При анализе

соблюдались условия внутрилабораторной повторяемости и воспроизводимости. Планирование анализа отвечало условиям воспроизводимости. В связи с невозможностью организации анализа в разных лабораториях анализальные данные были получены в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности. Результаты единичного анализа внутри каждой серии получены в условиях повторяемости.

Оценка показателя повторяемости методики анализа

Оценка показателя повторяемости МВИ проведена.

Результаты анализа (X_{ml}), среднее из двух результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, вычисляли по формуле:

$$X_{ml} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{mli}}{N} \quad (17)$$

где X_{ml} - среднее арифметическое результатов параллельных определений (результатов единичного анализа), полученных в лаборатории, г/кг;

X_{mli} - результат параллельного определения (единичного анализа), г/кг;

N – число параллельных измерений (единичного анализа), равное 2.

Выборочные дисперсии результатов параллельных определений вычисляли по формуле:

$$S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{mli} - X_{ml})^2}{N - 1} \quad (18)$$

S_{ml}^2 - выборочная дисперсия результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости, в случае $N = 2$:

$$S_{ml}^2 = (X_{ml1} - X_{ml})^2 + (X_{ml2} - X_{ml})^2. \quad (19)$$

На основе полученных значений выборочных дисперсий $S_{ml}^2, \dots, S_{mL}^2$ в m -ном ОО проверяли гипотезу о равенстве генеральных дисперсий с использованием критерия Кохрена.

Значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$ рассчитывали по формуле:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2} \quad (20)$$

где $(S_{ml}^2)_{\max}$ - максимальная дисперсия результатов единичного анализа;

$\sum_{l=1}^L S_{ml}^2$ - сумма дисперсий результатов единичного анализа.

Данное значение $G_{m(\max)}$ сравнивали с табличным значением этого критерия $G_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы равным $N - 1 = 1$, соответствующего максимальной дисперсии, и $f = L$, соответствующего числу суммарных дисперсий, и принятой доверительной вероятности 0,95. Табличное значение $G_{\text{табл}}$ равно 0,389 для взятого числа степеней свободы. При $G_{m(\max)} < G_{\text{табл}}$ среди результатов анализа нет грубых промахов, и все значения S_{ml}^2 являются однородными. По ним оценивали среднее квадратическое отклонение (СКО), характеризующее повторяемость результатов S_{rm} единичного анализа, полученных для содержания компонента в m -ном ОО.

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}} \quad (21)$$

где S_{rm} - выборочное СКО, характеризующее повторяемость результатов единичного анализа;

L – число измерений, полученных в условиях повторяемости, равное 20.

Показатель повторяемости МВИ в виде СКО - σ_{rm} для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном ОО, принимали равным S_{rm} :

$$\sigma_{rm} \approx S_{rm} \quad (22)$$

σ_{rm} - показатель повторяемости методики анализа в виде СКО.

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости (r_{nm}) для содержания компонента в m -ном ОО, рассчитывали по формуле:

$$r_{nm} = Q(P, n)\sigma_{rm} \quad (23)$$

где r_{nm} - показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости для n параллельных определений;

n – число параллельных определений, предусмотренных МВИ для получения результата анализа. Методикой предусмотрено проведение двух параллельных измерений.

$$Q(P, n) = 2,77, \text{ при } n = 2, P = 0,95.$$

Оценка показателя воспроизводимости методики анализа

Для оценки показателя воспроизводимости R_m рассчитывали выборочные СКО результатов анализа m -ного ОО, полученного в условиях воспроизводимости по формуле:

$$S_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{L}\right) \cdot S_{rm}^2}, \quad (24)$$

где X_m - общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, г/кг.

X_m рассчитывали по формуле:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} \quad (25)$$

где X_{ml} - среднее арифметическое результатов единичного анализа параллельных определений, полученных в лаборатории, г/кг;

L – число измерений, полученных в условиях воспроизводимости, равное 20.

В связи с невозможностью организации анализа в разных лабораториях аналитические данные были получены в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности (серии результатов единичного анализа получают в разное время, разные операторы, используя разные партии реактивов одного типа, разные наборы мерной посуды и т.д.). Результаты единичного анализа внутри каждой серии получены в условиях повторяемости. В этом случае показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{Rm} \approx kS_{Rm}, \quad (26)$$

где σ_{Rm} - показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО результатов анализа.

k - коэффициент, учитывающий условия проведения анализа и принимаемый 1,6.

S_{Rm} - выборочное СКО результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости – R_m для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном ОО, рассчитывали по формуле:

$$R_m = Q(P,2)\sigma_{Rm}, \quad (27)$$

где $Q(P,2) = 2,77$, при $P = 0,95$.

Оценка показателя правильности методики анализа

Определение показателя правильности сводится к выявлению систематической составляющей погрешности и определению ее влияния на результат анализа.

Рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа - Θ_m как разность между средним значением результатов анализа X_m и аттестованным значением C_m (аттестованное значение АР приведены в Приложении Б).

$$\Theta_m = X_m - C_m \quad (28)$$

Проверяли значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывали значение t -критерия для m -го ОО (t_m):

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}, \quad (29)$$

где $S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$ - дисперсия, характеризующая разброс средних

арифметических значений результатов единичного анализа X_{ml} , полученных в l -й лаборатории, относительного среднего значения результатов анализа X_m ;

Δ_{om} - погрешность аттестованного значения, г/кг.

Расчетное значение t -критерия сравнивали с $t_{табл}$, которое при числе степеней свободы $f = L - 1 = 19$ и доверительной вероятности 0,95 равно 2,09. Если $t_{расч.} \leq t_{табл}$, то характеристика систематической составляющей погрешности результатов анализа незначима на фоне случайной составляющей погрешности, и в этом случае ее принимали равной нулю ($\Theta = 0$).

При незначимости Θ показатель правильности методики анализа (верхнюю ($\Delta_{с.в. m}$) и нижнюю ($\Delta_{с.н. m}$) границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа (для содержания, соответствующего содержанию определяемого компонента в m -м ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0,95$) рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{с.в.} = |\Delta_{с.н.}| = \Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{(kS_m)^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} = 1,96\sigma_c, \quad (30)$$

где S_m — выборочное СКО результатов анализа, рассчитанное на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;

k - коэффициент, учитывающий условия проведения анализа и принимаемый 1,6.

Установление показателя точности методики анализа

Верхнюю (Δ_v) и нижнюю (Δ_n) границы, в которых погрешность результата анализа (для содержания, соответствующего содержанию

определяемого компонента в m-м ОО) находится с принятой вероятностью $P = 0,95$ рассчитывали по формуле:

$$\Delta_e = |\Delta_n| = \Delta = 1,96\sqrt{\sigma_{Rm}^2 + \sigma_{cm}^2} = 1,96\sigma \quad (31)$$

Расчет метрологических характеристик МВИ для каждого образца оценивания

Полученные результаты для всех образцов оценивания диапазона 0,01 г/кг – 1,0 г/кг обработаны методом математической статистики и представлены в Приложении В.

Рассчитывали значение критерия Кохрена $G_{m(\max)}$:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{ml}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}$$

ОО _m	
ОО ₁	$G_{(\max)} = \frac{0,0000018}{0,0000051} = 0,357$
ОО ₂	$G_{(\max)} = \frac{0,000768}{0,00237} = 0,324$
ОО ₃	$G_{(\max)} = \frac{0,003}{0,0136} = 0,222$

$G_{\text{табл}} = 0,389$; $G_{m(\max)} < G_{\text{табл}}$, следовательно для всех ОО_m дисперсии однородны.

Рассчитывали среднее квадратическое отклонение (СКО) S_{rm} единичного анализа (параллельных определений), полученных для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО:

$$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}}$$

где $S_{ml}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{mli} - X_{ml})^2}{n-1}$, в случае $n = 2$, $S_{ml}^2 = (X_{ml1} - X_{ml})^2 + (X_{ml2} - X_{ml})^2$.

Показатель повторяемости методики анализа в виде СКО - σ_{rm} принимали

$$\sigma_{rm} \approx S_{rm}$$

Показатель повторяемости методики анализа в виде предела повторяемости – Γ_{rm} для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, рассчитывали по формуле:

$$r_{nm} = Q(P, n)\sigma_{rm} ,$$

где n – число параллельных определений, предусмотренных МВИ для получения результата анализа, $Q(P, n) = 2,77$, при $n = 2$, $P = 0,95$.

ОО _m	$S_{rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L S_{ml}^2}{L}} \approx \sigma_{rm}$	$r_{nm} = 2,77 \cdot \sigma_{rm}$	S^2_{rm}
ОО ₁	$S_r = \sqrt{\frac{0,0000051}{20}} = 0,0005$	0,0014	0,000000255
ОО ₂	$S_r = \sqrt{\frac{0,00237}{20}} = 0,01088$	0,03015	0,000118
ОО ₃	$S_r = \sqrt{\frac{0,0136}{20}} = 0,0261$	0,07219	0,000679

Результаты, полученные в условиях воспроизводимости, обработаны методом математической статистики и представлены в Приложении В (таблицах 4-6).

Среднее арифметическое значение содержания нефти в условиях воспроизводимости рассчитывали по формуле (см. Приложение В):

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{ml}}{L} .$$

Для оценки показателя воспроизводимости S_{Rm} рассчитывали выборочные СКО результатов анализа m-ного ОО, полученного в условиях воспроизводимости по формуле:

$$S_{Rm} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \cdot S_{rm}^2} .$$

L – число измерений, полученных в условиях воспроизводимости, равное 20.

Показатель воспроизводимости МВИ в виде СКО - σ_{Rm} для содержания, соответствующего содержанию компонента в m-ном ОО, устанавливали, принимая равным:

$$\sigma_{R_m} \approx kS_{R_m},$$

k - коэффициент, учитывающий условия проведения анализа и равный 1,6.

Показатель воспроизводимости методики анализа в виде предела воспроизводимости – R_m для содержания, соответствующего содержанию компонента в m -ном ОО, рассчитывали по формуле:

$$R_m = Q(P, n)\sigma_{R_m},$$

где $Q(P, 2) = 2,77$ при $P = 0,95$, $n = 2$.

ОО _m	$S_{R_m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{L}\right) \cdot S_m^2}$	$\sigma_R \approx kS_R$ $k = 1,6$	$R_m = 2,77\sigma_{R_m}$
ОО ₁	$S_R = \sqrt{\frac{0,0000303}{19} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{20}\right) 0,000000255} = 0,00131$	0,00209	0,00579
ОО ₂	$S_R = \sqrt{\frac{0,0195}{19} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{20}\right) 0,000188} = 0,03286$	0,0526	0,1456
ОО ₃	$S_R = \sqrt{\frac{0,0716}{19} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{20}\right) 0,000679} = 0,0638$	0,10212	0,283

Рассчитывали оценку математического ожидания систематической погрешности методики анализа - Θ_m как разность между средним значением результатов анализа X_m и аттестованным значением m -го ОО (СО) - C_m .

$$\Theta_m = X_m - C_m, m = 1, \dots, M.$$

ОО _m	X_m , г/кг	C_m , г/кг	$ \Theta_m = X_m - C_m $,	$\Delta_{\text{доб}}$,	$\Delta_{\text{доб}}^2$
ОО ₁	0,01945	0,02	0,00055	0,0003	0,00000009
ОО ₂	0,48436	0,50	0,01564	0,005	0,000025
ОО ₃	0,9817	1,0	0,0183	0,01	0,0001

Проверяли значимость вычисленных значений Θ_m по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывали значение t -критерия для m -го ОО - t_m :

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}$$

где $S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$ - дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических значений результатов единичного анализа X_{ml} , полученных в l -й лаборатории, относительного среднего значения результатов анализа X_m ; Δ_{om} — погрешность аттестованного значения m -го ОО.

ОО _m	$S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1}$
ОО ₁	$S^2 = \frac{0,0000303}{19} = 0,00000159$
ОО ₂	$S^2 = \frac{0,0195}{19} = 0,00103$
ОО ₃	$S^2 = \frac{0,0716}{19} = 0,00377$

Показатель правильности результатов анализа определяли по формуле:

ОО _m	$t_m = \frac{ \Theta_m }{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}}}$
ОО ₁	$t = \frac{ 0,00055 }{\sqrt{\frac{0,00000159}{20} + \frac{0,00000009}{3}}} = 1,65$
ОО ₂	$t = \frac{ 0,01564 }{\sqrt{\frac{0,0195}{20} + \frac{0,0000025}{3}}} = 2,03$
ОО ₃	$t = \frac{ 0,0183 }{\sqrt{\frac{0,00377}{20} + \frac{0,0001}{3}}} = 1,23$

Коэффициент Стьюдента $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ (20-1 = 19) и доверительной вероятности ($P = 0,95$), равен 2,09.

Так как $t_{\text{расч.}} \leq t_{\text{табл}}$ для всех образцов оценивания, то оценка систематической погрешности незначима. Тогда систематическую погрешность (правильность) измерений рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{c.в.} = |\Delta_{c.н.}| = \Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{(kS_m)^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} = 1,96\sigma_c$$

где S_m - выборочное СКО результатов анализа, рассчитанное на основе результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;

k - коэффициент, учитывающий условия проведения анализа и равный 1,6.

$$\Delta_{c.в.} = |\Delta_{c.н.}| = \Delta_c = 1,96 \sqrt{\frac{(kS_m)^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} = 1,96\sigma_c$$

ОО_m

$$\Delta_{c.в.} = 1,96 \sqrt{\frac{2,56 \cdot 0,00000303}{20} + \frac{0,00000009}{3}} = 1,96 \cdot 0,000484 = 0,000948$$

ОО₁

$$\Delta_{c.в.} = 1,96 \sqrt{\frac{2,56 \cdot 0,01564}{20} + \frac{0,000025}{3}} = 1,96 \cdot 0,0118 = 0,0232$$

ОО₂

$$\Delta_{c.в.} = 1,96 \sqrt{\frac{2,56 \cdot 0,00377}{20} + \frac{0,0001}{3}} = 1,96 \cdot 0,0227 = 0,0445$$

ОО₃

Показатель точности методики анализа рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\sigma} = |\Delta_{\mu}| = \Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96\sigma(\Delta)$$

ОО _m	σ_{Rm}	σ_{Rm}^2	σ_c	σ_c^2	$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96\sigma(\Delta)$
ОО ₁	0,00209	0,00000437	0,000484	0,000000234	0,0042
ОО ₂	0,0526	0,00276	0,0118	0,00014	0,1056
ОО ₃	0,1021	0,0104	0,0227	0,000516	0,205

В таблице 13 приведены рассчитанные значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности результатов измерений МВИ (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Таблица 13 - Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности результатов измерений МВИ (при доверительной вероятности P = 0,95)

№ п/п	ОО _м	СКО, показатель повторяемости, S _{гм} (σ _{гм})		Показатель воспроизводимости, σ _{гм}		Показатель правильности, Δ _с		Погрешность	
		г/кг	%	г/кг	%	г/кг	%	Δ, мг/³	δ, %
1	0,02	0,0005	2,52	0,0021	10,46	0,00095	4,74	0,0042	21,04
2	0,5	0,0109	2,18	0,0526	10,51	0,0232	4,63	0,1056	21,12
3	1,0	0,026	2,61	0,102	10,21	0,044	4,45	0,205	20,50

Относительные значения нормативов оперативного контроля в процентах представлены в таблице 14. Они рассчитывались как отношения соответствующих величин предела повторяемости, предела воспроизводимости и показателя точности к содержанию нефти в образце для оценивания, %:

$$d = \frac{r_{nm} \cdot 100}{X_m}; \quad (32)$$

$$D = \frac{R_m \cdot 100}{X_m}; \quad (33)$$

$$\delta = \frac{\Delta \cdot 100}{X_m}. \quad (34)$$

Таблица 14 – Нормативы оперативного контроля результатов измерений МВИ

№ п/п	ОО _м	Нормативы оперативного контроля, % (P = 0,95)		
		повторяемости, d, (n=2)	воспроизводимости, D, (m=2)	точности, K _д
1	0,02	6,99	28,97	21,04
2	0,5	6,03	29,13	21,12
3	1,0	7,22	28,29	20,50

Согласно примечания если в процессе разработки методики установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа, выполняемых по методике анализа, от измеряемого содержания (например, небольшой диапазон измерений) или получена информация о линейной зависимости погрешности от измеряемого содержания, то допустимо использование одного или двух ОО соответственно.

Как видно из представленных данных в процессе расчета метрологических характеристик установлено отсутствие значимой зависимости погрешности результатов анализа, выполняемых по методике анализа, от измеряемого содержания, что является следствием небольшого диапазона измерений.

Поэтому при диапазоне измерений 0,01-1,0 г/кг устанавливаем средние значения рассчитанных показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности результатов измерений МВИ и соответственно нормативы оперативного контроля.

Следует отметить, что так как расчет метрологических характеристик МВИ проводился на образцах для оценивания, представляющих собой растворы нефти в дихлорметане, то для определения погрешности методики не была учтена погрешность пробоотбора.

Поэтому общая погрешность измерений МВИ, %, будет определяться следующей формулой:

$$\Delta_{\text{общ}} = \sqrt{\Delta_{\text{изм}}^2 + \Delta_{\text{пробоотбор}}^2} = \sqrt{21^2 + 7^2} = 22$$

С учетом того, что в МВИ метрологические показатели представляются в виде двух значащих цифр и методикой не предусмотрено определение показателей воспроизводимости, метрологические характеристики будут следующими (таблицы 15,16):

Таблица 15 - Показатели повторяемости, правильности и точности результатов измерений МВИ (при доверительной вероятности P = 0,95)

Диапазон определяемых концентраций паров нефти, г/кг	СКО, показатель повторяемости, $S_{\text{гп}} (\sigma_{\text{гп}})$		Показатель правильности, Δ_c		Погрешность	
	г/кг	%	г/кг	%	Δ , г/кг	δ , %
от 0,02 до 1,0 включ.	0,00024	2,4	0,00046	4,6	0,0021	22,00

Таблица 16 - Нормативы оперативного контроля результатов измерений МВИ (при доверительной вероятности (P = 0,95, k = 2)

Диапазон определяемых концентраций паров нефти, г/кг	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
	повторяемости, d , (n=2)	точности, K_d
от 0,02 до 1,0 включ.	7	22,00

3.3 Сравнение разработанной методики определения углеводородов нефти со стандартными методиками

Для определения правильности разработанной методики дополнительно был проведен анализ почв по стандартным методикам, внесенным в государственный реестр Республики Казахстан. Анализы проводили согласно п. 2.4. Результаты анализа представлены на рисунке 31.

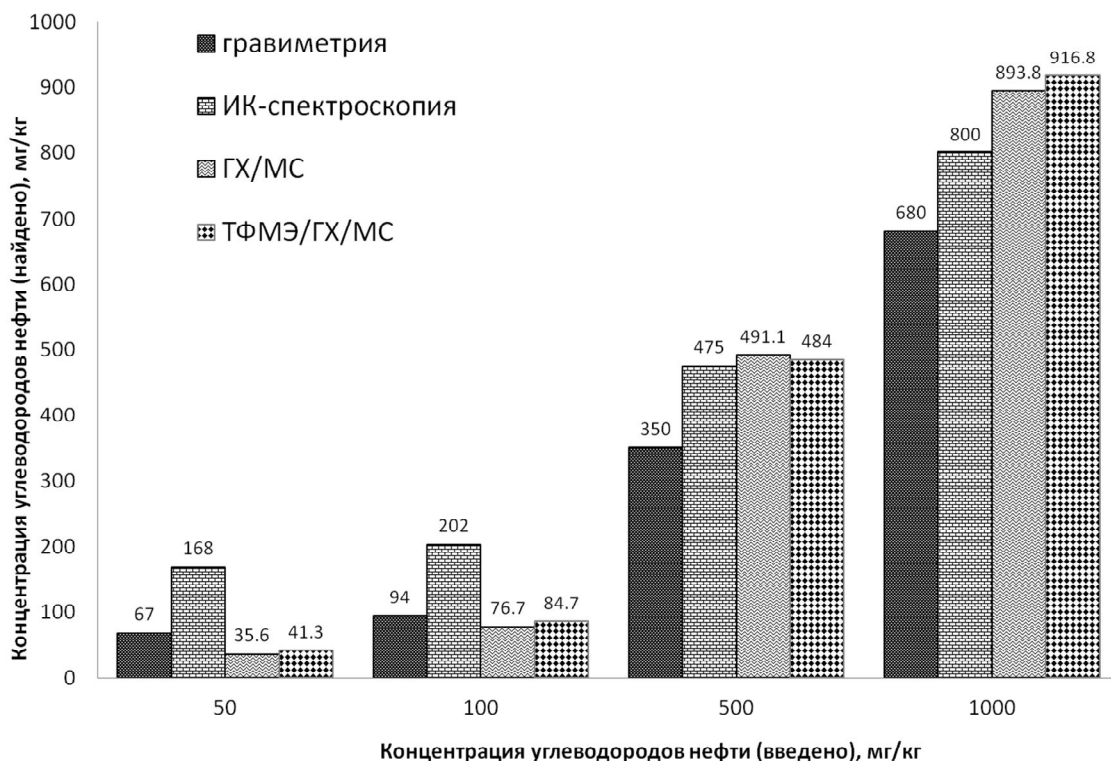


Рисунок 31 – Результаты анализа почв методом ТФМЭ/ГХ/МС и по стандартным методикам (гравиметрия, ИК-спектрометрия, ГХ/МС)

В результате сравнения разработанной методики определения углеводородов нефти со стандартными методиками было показано, что методика позволяет достоверно определять углеводороды нефти в почве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных сделаны следующие **выводы**:

1. Разработана методика экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. Установлены оптимальные параметры методики: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 80°C, время экстракции 600 с, без добавки соли, pH>8.

2. Разработана методика экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в почвенных образцах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией. Установлены оптимальные параметры методики экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в загрязненных почвах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией: абсорбционное покрытие 100 мкм полидиметилсилоксан, температура экстракции 95°C, время экстракции 60 с.

3. Установлено, что увеличение содержания влаги в почве приводит к увеличению отклика нефтяных углеводов; достигает максимума при 15 - 20% в зависимости от типа почвы и концентрации общего количества нефтяных углеводов с последующим его постепенным снижением. Для одной и той же концентрации углеводов повышение содержания влаги в почве с 0 до 20% может привести к 15-кратному увеличению отклика углеводов нефти при ТФМЭ. Определение углеводов нефти в почве методом ТФМЭ-ГХ-МС без контроля влажности образцов может привести к большим отклонениям, особенно при низких концентрациях. Для минимизирования влияния содержания влаги, перед анализом в образцы необходимо добавлять избыток воды (5 мл).

4. Добавление органического растворителя для почвенно-водной смеси позволяет растворять нефтяную пленку на поверхности воды и обеспечивает лучшую экстракцию углеводов из почвы в водную фазу. Установлено, что при добавлении полярного органического растворителя в почву со смесью воды (10% изопропанола) увеличивает растворение нефтяной пленки на поверхности воды и обеспечивает линейную зависимость эффективности извлечения общего содержания нефтяных углеводов в почве. Относительная погрешность экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в почвенных образцах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией в диапазоне массовых концентраций 0,01-1,0 мг/л не превышает 22%.

Оценка полноты выполнения поставленных задач. Поставленные задачи полностью выполнены: разработана методика экспрессного определения суммарного содержания углеводов нефти в образцах воды методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией; разработана методика экспрессного определения суммарного

содержания углеводородов нефти в почвенных образцах методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией; установлено, что определение углеводородов нефти в почве методом ТФМЭ/ГХ/МС без контроля влажности образцов может привести к большим отклонениям результатов и ошибкам; установлено, что добавление растворителя для почвенно-водной смеси позволяет растворять нефтяную пленку на поверхности воды и обеспечивает лучшую экстракцию углеводородов из почвы в водную фазу.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Разработанные методики определения суммарного содержания углеводородов нефти в воде и почве могут быть использованы для организации системы мониторинга объектов окружающей среды в районах нефтедобычи, при изучении поведения углеводородов нефти в объектах окружающей среды и разработке эффективных методов ремедиации и восстановления загрязненных территорий.

Разработанные методики определения углеводородов нефти в почве и воде методом ТФМЭ/ГХ/МС позволят существенно снизить финансовые и трудозатраты на проведение анализов, а также уменьшить расход токсичных органических растворителей и снизить выбросы токсикантов в атмосферу и объем токсичных отходов при проведении анализов, что отвечает требованиям «зеленой» аналитической химии и принципам устойчивого развития.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Научный уровень выполненной работы соответствует современному уровню исследований в областях анализа и метрологии, поскольку разработанные методики определения углеводородов нефти в почвах и водных образцах разработаны с помощью современного физико-химического метода ТФМЭ/ГХ/МС. Преимущества методик заключаются в экспрессности, простоте пробоподготовки, возможности проведения анализа в полевых условиях при наличии портативного хроматографа. Методическое обоснование разработанных методик проведено в соответствии с СТ РК ИСО/МЭК 17025-2007 и ИСО 8466-2:2001.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Абиева Л.К. Экологическое состояние почвенного покрова территории нефтегазовых промыслов Восточного Прикаспия // «Нефть и газ». – 2004. – № 2. – С.105–109.
- 2 Трофимов С.Я., Амосова Я.М., Орлов Д.С. и др. Влияние нефти на почвенный покров и проблема создания нормативной базы по влиянию нефтезагрязнений на почвы // Почвоведение. – 2000. – № 2. – С.30–33.
- 3 Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности – М.: Недра. – 1997. – 470 с.
- 4 Диаров М.Д. Экология и нефтегазовый комплекс // Алматы: Изд-во Гылым. – 2003. – Т. 2, 4. – 832 с.
- 5 Жумагулов Б.Т. Экологические проблемы нефтегазовой отрасли // Нефть и газ. – 2005. – № 6. – С.40–45.
- 6 Айтекенов К.М., Алекперов А.Б., Ахметов Р.Т. и др. Основные черты современного экологического состояния геологической среды нефтегазоносных бассейнов Казахстана и смежных территорий // Нефтегазоносность Казахстана. – Алматы; Атырау, 2001. – С.182–183.
- 7 Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М., 1988. – С.222–230.
- 8 Саулебекова А.К. Экологическое состояние нефтезагрязненных почв различных место-рождений Атырауской области.: автореф. канд. биол. наук.: 03.00.16, Алматы, 2007. – С.21
- 9 Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 470 с.
- 10 Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Энциклопедия Экометрия /под ред. Л.К. Исаева– СПб.: Крисмас, 1998. – 896 с.
- 11 Пасхальный С. П., Экология нефтегазового комплекса // Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. – 1988. – С. 201–202.
- 12 Русинов Л.А., Новиков Л.В. Спектральный подход к первичной обработке сигналов аналитических приборов. – Л.: ЛГУ, 1984. – 160 с.
- 13 Горный В.И., Латыпов И.Ш. Экспериментальное подтверждение возможности создания сканирующего радиометра с синтезированной апертурой // Доклады Академии наук. – 2002. – Т. 387, №1. – С.102–104.
- 14 ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. – Введ. 1986–01–01. до 1991.01.01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 8с.
- 15 Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.

- 16 Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод – М.: Химия, 1987. – 304 с.
- 17 Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод / М.: изд. отдела Управления делами Секретариата СЭВ. 1977. – Ч. 1. – 831 с.
- 18 Хроматографический анализ окружающей среды / пер. с англ. под ред. В.Г. Березкин– М.: Химия, 1979. – 606 с.
- 19 Сердан А.А., Лисичкин Г.В. Концентрирование органических соединений на химически модифицированных кремнеземах // В кн.: Концентрирование следов органических соединений. – М.: Наука, 1990. –Т. 10. – С. 28–43.
- 20 Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы.– СПб.: ТЕЗА, 1999. – 624 с.
- 21 Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – СПб.: Изд-во Анатолия, 2002. – 755 с.
- 22 Liu Y., Lee M., Hageman K., Yang Y, Hawthorne S. SPME of PAHs from Aqueous Samples, Using Fibers Coated with HPLC Chemically Bonded Silica Stationary Phases // Anal. Chem. – 1997. – Vol.69 (24). – P.5001–5005.
- 23 Zhang, A., Kopinke, G., Pawliszyn, J. SPME for Determining Distribution of Chemicals in Aqueous Matrixes // Anal. Chem. – 1997. – Vol. 69 (4). – P.597–600.
- 24 Орлова Д.С. Почвенно–экологический мониторинг и охрана почв. – М.: МГУ, 1994. – 272 с.
- 25 Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод.– М.: изд. отдела Управления делами Секретариата СЭВ, – 1977.– Ч. 1. – 831 с.
- 26 ISO 9377–1 Water quality – determination of hydrocarbon oil index Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography (ISO/FDIS 9377–2:2000).
- 27 Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии. –1998. – Т.53, №12. – С.1238–1251.
- 28 Руководство по методам химического анализа морских вод / под ред. С.Г. Орадовского. – Л.: Гидрометеиздат. – 1977. – 118–127 с.
- 29 Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. Сборник 500 методик. – СПб: Наука, 2004. – 808 с.
- 30 ГОСТ 17.1.4.01–80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах. – Введ. 1983–01–01. – М.: Издательство стандартов, 2010. – 2с.
- 31 Страдомская А.Г., Ляпкина Н.С. Экспрессное определение нефтепродуктов в водных объектах // Гидрохимические материалы. –1991. – Т.100. – С. 147–151.
- 32 Руководство по химическому анализу морских вод / под ред. С.Г. Орадовского. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – 126–135 с.

33 Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Количественное определение нефтепродуктов в поверхностных водах. Методы анализа природных и сточных вод. – М.: Наука, 1977. – Т.5. – С.203–220.

34 Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий: Учебное пособие / под ред. В.Г. Савенко. – М.:ЭКЦ МВД России, 1993. – 208 с.

35 Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т.53, № 12. – С.1238–1251.

36 Семенов А.Д., Страдомская А.Г., Павленко Л.Ф. Количественное определение нефтепродуктов в поверхностных водах. Методы анализа природных и сточных вод. Серия «проблемы аналитической химии» –М.:Наука, 1977. – Т.5 – 203–220 с.

37 Комплексная методика исследования нефтепродуктов, рассеянных в окружающей среде при анализе чрезвычайных ситуаций: Монография / под общей редакцией В.С. Артамонова, Галишев М.А. – СПб.:Санкт-Петербургский институт ГПС МЧС России, 2004. –157с.

38 Чешко И.Д. Экспертиза пожаров. – СПб.: СПБИПБ МВД России, 1997. – 407–408 с.

39 Гладилович Д.Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах // Партнеры и конкуренты. – 2001. – № 12. – С.17–21.

40 Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова В.В. и др. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 359 с.

41 Методическое руководство по анализу сточных вод нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов – М.: Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. 2–е изд., испр., доп., 1977. –С. 324–343.

42 Manual for monitoring oil and dissolved/dispersed petroleum hydrocarbons in marine waters and on beaches / Manuals and guides. – Paris: UNESCO, 1984 – №13.

43 Abu-Zeid M.E., Bhatia K.S., Marafi M.A., Makdisi Y.Y., Amer M.F. Measurement of fluorescence decay of crude oil: A potential technique to identify oil slicks // Environmental Pollution. – 1987. – Vol.46. – №3. – P.197–207.

44 МУК 4.1.068–96. Методические указания по измерению массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования. – М.: Минздрав России, 1997. – 14 с.

45 Poerschmann J., Zhang Z., Kopinke F., Pawliszyn J. Solid phase microextraction for determine the distribution of chemicals in aqueous matrices // Analytical Chemisrty. – 1997. – Vol.69. – P.597–600.

46 Bartak P., Cap L. Determination of phenols by solid-phase microextraction // J.Chromatogr. A. – 1997. – Vol. 767. №1–2. – P.171–175.

- 47 ГОСТ Р 51232–98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – Введ. 1998–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 8 с.
- 48 El-Gayar M.Sh. Distribution of biomarkers in highly weathered petroleum residue from mediterranean waters // *Petroleum Science and Technology*. – 2000. – Vol. 18. – №5. – P.725–741.
- 49 Экология города / Учебн. пособие под ред. В.В. Денисова. – М.: ИКЦ «МарТ», 2008. – 832 с.
- 50 Вяхирев Д.В., Шушунов А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М., 1975.
- 51 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.:Химия, 1984. – 448 с.
- 52 Страдомская А.Г., Ляпкина Н.С. Экспрессное определение нефтепродуктов в водных объектах // *Гидрохимические материалы*. – 1991. – Т.100. – С.147–151.
- 53 Руководство по химическому анализу морских вод / под ред. С.Г. Орадовского. – СПб.: Гидрометеоздат, 1993. – 126–135 с.
- 54 Kreider R.E. Identification of oil leaks and spills // *International Oil Spill Conference*. – 2005. – P.3598.
- 55 Flanigan G.A., Frame G.M. Oil spill "fingerprinting" with gas chromatography // *RD Res Dev*. – 1977. – Vol.28. – №9. – P.28–36.
- 56 Brown C.W., Lynch P.F., Ahmadjian M. Applications of infrared spectroscopy in petroleum analysis and oil spill identification // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 1975. – Vol.9. – №2. – P.223–248.
- 57 Wilson C.A., Ferrero E.P., Coleman H.J. Crude oil spills research: an investigation and evaluation of analytical techniques // *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints*. – 1975. – Vol.20. – №3. – P.613–634.
- 58 Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Калинкевич Г.А., Савчук С.А. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато–масс-спектрометрии // *Журнал аналитической химии*. – 2002. – Т.57, №6. – С.592–596.
- 59 Page D.S., Foster J.C., Fickett P.M., Gilfillan E.S. Identification of petroleum sources in an area impacted by the Amoco Cadiz oil spill // *Marine Pollution Bulletin*. – 1988. – Vol.19. – №3. – P.107–115.
- 60 Glover C.J., Bullin J.A. Identification of heavy residual oils by GC and GC–MS // *Journal of Environmental Science and Health Part A Environmental Science and Engineering*. – 1989. – Vol.24. – №1. – P.57–75.
- 61 Lynch P.F., Brown C.W. Identifying source of petroleum by infrared spectroscopy // *Environmental Science and Technology*. – 1973. – Vol.7. – №13. – P.1123–1126.
- 62 Воронцов А.М., Корсаков В.Г., Никанорова М.Н., Дорохов А.П., Катыхин Г.С., Обидейко В.Р., Халатов А.Н. Тонкослойная хроматография с непрерывной фотометрией как инструмент экологической криминалистики // *Оптический журнал*. – 1998. – Т.65, №5. – С.18–24.

63 Van Delft R.J., Doveren A.S.M.J., Snijders A.G. The determination of petroleum hydrocarbons in soil using a miniaturized extraction method and gas chromatography // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol. 350. – №10–11. – P.638–641.

64 Ruyken M.M.A., Pijpers F.W. Identification of oil spills in harbours by means of pattern recognition // *Analytica Chimica Acta*. –1987. – Vol.194. – P.25–35.

65 Wang Z., Fingas M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil–spill–related environmental samples by gas chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 1997. – Vol.774. – №1–2. – P.51–78.

66 ГОСТ 38.01378–85. Охрана природы. Гидросфера. Определение содержания нефтепродуктов в сточных водах методом ИК–спектрофотометрии. – Введ. 1985–01–01. – М., 1985. –14 с.

67 Петров С.И., Фула А., Василенко П.А., Любименко В.А., Жалнина Т.И. Кулонометрическое определение органического углерода с предварительным термическим окислением // III Российская конф. с участием зарубеж. специалистов «Высокие технологии в промышленности России» Тезисы докл. – М.: Техномаш, 1997. – С. 310–318.

68 Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в пробах почв гравиметрическим методом. ПНД Ф 16.1.41–04. М., 2004. – 6с.

69 Определение массовой доли НП в почвах. МВИ гравиметрическим методом. РД 52.18.647–2003. Обнинск.: Научно-производственное объединение «Тайфун», 2003. – 9с.

70 Определение концентрации нефти в почве методом ИКС. МУК 4.1.1956–05. М.: ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина, 2005. – 15с.

71 Определение валового содержания НП в пробах почвы методом ИКС. РД 52.18.575–96. Обнинск.: Научно-производственное объединение «Тайфун», 1995. – 11с.

72 Методика выполнения измерений массовой доли НП в минеральных, органогенных, органоминеральных почвах и донных отложениях методом ИКС. ПНД Ф 16.1; 2.2.22–98. Тюмень., 2005. – 17с.

73 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат–02». ПНД Ф 14.1:2.4.128–98. – Введ. 1998–01–01. – 2007. – 17 с.

74 СТ РК 1098–2002. ПФА–ГХ метод определения газовой составляющей НП (метан, этан, этилен, пропан, пропилен изо и п–бутан). – Введ. 2004–01–01. –Астана.:2004. –24 с.

75 ГОСТ 54039. Экспресс–метод ИКС для определения количества и идентификации загрязнения почв НП. – Введ. 2012–01–01. – М.: ФГУП СТАНДАРТИНФОРМ, 2011. – 7 с.

76 Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в пробах природных и очищенных сточных вод (гравиметрический метод). ПНД Ф 14.1:2.116–97. - М., 1997. – 8с.

77 Руководство по химическому анализу морских вод / под ред. С.Г. Орадовского. – СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – С.126–135.

78 Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в природных и очищенных сточных водах со спектрофотометрическим окончанием. ПНД Ф 14.1:2. 62–96. М., 1997. – 7с.

79 Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в природных и сточных водах методом ИКС. ПНД Ф 14.1:2.5–95. М., 1995. – 6с.

80 МУК 4.1.1013–01.Определение массовой концентрации НП в воде (ИК–фотометрия). М., 2001. – 9с.

81 ГОСТ 51797.Вода питьевая. Методика определения содержания НП методом ИКС. – Введ. 1996–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 1997. – 12 с.

82 Массовая концентрация НП в водах. Методика выполнения измерений ИК–фотометрическим методом. РД 52.24.476–2007. М., 2007. – 13с.

83 Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом. ПНД Ф 14.1:2. 129–98. М., 1998. – 8с.

84 ГОСТ Р 52406 – 2005. Вода. Определение НП методом ГХ. – Введ. 2005–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 2005. – 18 с.

85 Методика выполнения измерений содержаний НП в природных и сточных водах методом ГХ/ПИД. - М., 1994. – 11с.

86 Экология города: учебн. пособие под ред. В.В. Денисова. – М.: ИКЦ «МарТ», 2008. – 832 с.

87 Вяхирев Д.В., Шушунов А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М., 1975.

88 Количественный анализ хроматографическими методами. – М.:Мир, 1990. – 319 с.

89 Хроматографический анализ окружающей среды. /пер. с англ., под ред. Березкин В.Г. – М.: Химия, 1979. – 606 с.

90 Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Масс–спектрометрия загрязнений окружающей среды. – М.: Химия, 1990. – 182 с.

91 Шпольский Э.В. Электронные квазилинейчатые спектры органических соединений и их применение к анализу следов веществ//Журнал прикладной спектроскопии. – 1967. – Т.7. – №4. – С. 492–497.

92 Pawliszyn J. Solid phase microextraction: Theory and practice. - Wiley-VCH, Inc., New York, NY, 1997. – 247 p.

93 Handbook of Green Analytical Chemistry / Edited by M. de la Guardia and S. Garrigues. – John Wiley and Sons, 2012. – 566 p.

94 Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid–phase microextraction with thermal desorption using fused–silica optical fibers // Analytical Chemistry. – 1990. – Vol.62. – P.2145–2148.

- 95 Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a solvent free alternative for sample preparation // *Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol.66(17). – P.844A–853A.
- 96 Llompart M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HS SPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48. – P.451–459.
- 97 Koziel J.A., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J. Field air analysis with SPME device // *Analitica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 400 (1–3). – P.153–162.
- 98 Koziel J.A., Jia M., Pawliszyn J. Air sampling with porous solid-phase microextraction fibers // *Analytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 72 (21). – P. 5178–5186.
- 99 Jaraula C.M.B., Kenig F., Doran P.T., Priscu J.C., Welch K.A. SPME–GCMS study of the natural attenuation of aviation diesel spilled on the perennial ice cover of Lake Fryxell, Antarctica // *Science of the Total Environment*. – 2008. – Vol. 407. – P. 250–262.
- 100 Pawliszyn J. *Solid phase microextraction: Theory and practice*. – Wiley–VCH, Inc., New York, NY, 1997. – P.247.
- 101 Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. Сборник 500 методик. – М.: Наука, 2004. – 808 с.
- 102 Ballesteros-Gomes A., Rubio S. Recent Advances in Environmental Analysis // *Analytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 83. – P. 4579–4613.
- 103 Christall B. Solvent-free and rapid determination of petroleum hydrocarbons in water by SPME UFZ–Ber // *Optimierung Umweltverträglicher Analysenverfahren fuer Mineraloelkohlenwasserstoff IM Boden*. – 1997. – Vol.12. – P.14–17.
- 104 Chen X.D., Zhou H. Application of SPME chromatography with mass spectrometry to the analysis of gasoline content in water // *Huaxue Fence*. – 2000–Vol.36(10). – P.465–466.
- 105 Lavine B., Ritter J., Moores A., Wilson M., Faruque A., Mayfield H. Source identification of underground fuel spills by SPME/ High Resolution GC/ genetic algorithms // *Anal. Chem*. – 2000. – Vol.72(2). – P.423–433.
- 106 Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E. Development of methods to collect and analyze gasoline range (C5–C12) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment // *Applied Geochemistry*. – 2009. – Vol.24. – P.1951–1970.
- 107 Snow N., Okeyo P. Initial Bandwidth Resulting from splitless and solid phase microextraction gas chromatographic injections // *J. High Res. Chromatogr.* – 1997. – Vol.20, N 2. – P.77–80.
- 108 Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction // *Toxicology Letters*. – 2000. – Vol.112–113. – P.273–282.
- 109 Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction // *J.High Res.Chromatogr.* – 1992. – Vol.15. – P.741–744.

- 110 Wang Z., Li R., Fingas M., Sigouin L., Me'nard L. Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques // *Journal of Chromatography A*. – 2002. – Vol.971. – P.173–184.
- 111 Llompart M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HS SPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol. 48. – P. 451–459.
- 112 Koziel J.A., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J. Field air analysis with SPME device // *Analitica Chimica Acta*. – 1999. – Vol.400(1–3). – P.153–162.
- 113 Dewsbury P., Thornton S., Lerner D. Improved analysis of MTBE, TAME, and TBA in petroleum fuel-contaminated groundwater by SPME using deuterated internal standards with GC–MS // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – Vol.37. – P.1392–1397.
- 114 Javorszky E., Molnar E., Torkos K., Borossay J. Matrix effect for several derivatives of benzene in water by SPME // *Chromatographia*. – 2000. – Vol.51. – P.328–330.
- 115 Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K. An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace (SPME) coupled to GC Field // *Anal. Chem. Technol.* – 2001. – Vol.5(1–2). – P.37–49.
- 116 Gardner M., Comber S., Rogers H. Solid phase extraction techniques for drinking water abstraction monitoring and investigation of pollution incidents // *J. Water Supply Res. and Tech.* – 2000. – Vol.49(2) – P.103–109.
- 117 Lompart M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta*. – 1999. – Vol.48, N2. – P.451–459.
- 118 Malley D.F., Hunter K.N., Webster B.G. Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction // *Gas Chromatography Journal of Soil Contamination*. – 1999. – Vol.8(4). – P.481–489.
- 119 Cam D., Gagni S. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry // *Journal of Chromatographic Science*. – 2001. – Vol.39(11). – P.481–486.
- 120 Farajzadeh M., Matin A. A. A new PVC-activated charcoal fibre coated on silver wire: application in determination of n-alkanes in the headspace of soil samples by SPME/GC // *Analytical Sciences*. – 2002. – Vol.18(1). – P.77–81.
- 121 Quinlan W., Wood J., Wylie A. Surface geochemical results complement conventional development approaches // *World Oil*. – Vol.225. – P.54–65.
- 122 Zuraidah A. M., Nor'ashikin S., Nurul H. M. Application of SPME in profiling hydrocarbons in oil spill cases // *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. – 2008. – Vol.12. – P. 46–52.
- 123 Furton K., Hsu Y., Luo T., Norelus A., Rose S. Field and Laboratory comparison of sensitivity and reliability of cocaine detection on currency using chemical sensors, humans, K–Os and SPME/GC/MS // *J. Forensic. Sci.* – 1996. – Vol.41. – P.12–22.

124 Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K. An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace (SPME) coupled to GC Field // *Anal. Chem. Technol.* – 2001. – Vol.5(1-2). – P. 37-49.

125 Gardner M., Comber S., Rogers H. Solid phase extraction techniques for drinking water abstraction monitoring and investigation of pollution incidents // *J. Water Supply Res. and Tech.* – 2000. – Vol.49(2) – P.103-109.

126 Lompart M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // *Talanta.* – 1999. – Vol.48, N2. – P.451–459.

127 Zhang A., Pawliszyn J. Analysis of Organic Compounds in Environmental Samples Using Headspace Solid Phase Microextraction // *J. High Res. Chromatogr.* – 1993. – Vol.16. – P.689-692.

128 Yang J., Tsai Sh. Development of headspace SPME/attenuated total reflection infrared chemical sensing method for the determination of volatile organic compounds in aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta.* – 2001. – Vol.436(1). – P.31-40.

129 ГОСТ 2477–65 (СТ СЭВ 2382–80) Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. – Введ. 01.01.94. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 8 с.

130 ГОСТ 11011–85 Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН–2. – Введ. 1991–01–01. – М.: Издательство стандартов, 1991. – 23с.

131 Алимжанова М.Б., Мальцева К.А., Кенесов Б.Н., Камысбаев Д.Х. Исследование фракционного состава нефти месторождения Косчагыл методами газовой хроматографии // *Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия химическая.* №1(61) – Алматы, 2011. – С. 90-93

132 Kenessov B.N., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Ye., Baimatova N., Abilev M., Bатыrbekova S.Ye., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M.K. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // *Science of the total environment.* – 2012. – Vol.427-428C. – P.78-85

133 Alimzhanova M.B., Abilev M.B., Kuandykova M.M., Kenessov B.N., Kamysbayev D.K. Rapid screening method for the total petroleum hydrocarbons in water samples by solid-phase microextraction and GC-MS // *Eurasian chemico-technological journal.* – 2012. – Vol.14, Is. 2. – P.177-182.

134 ИСО 8466–2:2001 Качество воды. Калибрование и оценка аналитических методов и определение рабочих характеристик. Часть 2. Методология калибрования для нелинейных калибровочных функций второго порядка. – Введ. 2001–11–01. – Берлин.: ISO TC 147/SC 2 Физические, химические и биохимические методы, 2001. – 12 с.

135 Abilev M., Alimzhanova M., Kenessov B. Optimization of solid-phase microextraction conditions for semi-quantitative determination of total content of petroleum hydrocarbons in soil // *Материалы Международной научно-*

практической конференции «Дни науки»-2011 (Прага, Чехия, 27 марта-5 апреля, 2011 г.) – С. 67-71.

136 ГОСТ 17.4.4.02–84. Охрана природы. Почва. Методы отбора и подготовки проб почвы для химического, бактериологического и гельминтологического анализа. – Введ. 1986–01–01. до 1991.01.01. – М.: Стандартинформ, 2008. – 8с.

137 Kenessov B., Alimzhaova M., Nauryzbayev M., Koziel J. Fast determination of total petroleum hydrocarbons in soils using solid-phase microextraction and GC-MS // Abstracts of 244th ACS National Meeting, Philadelphia, PA. – 2012. – ANYL286.

138 РМГ 61–2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Введ. 2005–01–01. – М.: Изд–во стандартов, 2005. – 38с.

139 СТ РК 2.10–2009 Смеси аттестованные Порядок разработки, аттестации и применения. – Введ. 2010–07–01. – Астана.: Госстандарт, 2009. – 22с.

140 РМГ 60–2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке. – Введ. 2004–07–01. – М.: Изд–во стандартов, 2004. – 11с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Данные измерений и расчетов согласно ИСО 8466-2:2001

№	x	y	x^2	x^3	x^4	y^2	$x*y$	x^2*y
1	0.02	0.046	4.00E-04	8.00E-06	1.60E-07	2.12E-03	9.20E-04	1.84E-05
2	0.1	0.107	1.00E-02	1.00E-03	1.00E-04	1.14E-02	1.07E-02	1.07E-03
3	0.2	0.215	4.00E-02	8.00E-03	1.60E-03	4.62E-02	4.30E-02	8.60E-03
4	0.6	0.564	3.60E-01	2.16E-01	1.30E-01	3.18E-01	3.38E-01	2.03E-01
5	1	0.776	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00	6.02E-01	7.76E-01	7.76E-01
6	1.4	1.13	1.96E+00	2.74E+00	3.84E+00	1.28E+00	1.58E+00	2.21E+00
7	2	1.555	4.00E+00	8.00E+00	1.60E+01	2.42E+00	3.11E+00	6.22E+00
8	6	4.383	3.60E+01	2.16E+02	1.30E+03	1.92E+01	2.63E+01	1.58E+02
9	10	7.042	1.00E+02	1.00E+03	1.00E+04	4.96E+01	7.04E+01	7.04E+02
Σ	21.320	15.818	1.43E+02	1.23E+03	1.13E+04	7.35E+01	1.03E+02	8.71E+02

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АТТЕСТОВАННЫХ РАСТВОРОВ НЕФТИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ 10,0 МГ/СМ³

Б 1 Назначение и область применения методики

Методика устанавливает приготовление аттестованного раствора (АР) нефти массовой концентрации 10,0 мг/см³.

АР предназначен для градуировки прибора и проведения контроля погрешности методики выполнения измерений массовой концентрации нефти методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием.

Б 2 Метрологические характеристики

Массовая концентрация нефти в аттестованном растворе составляет - 10,0 мг/см³.

Погрешность аттестованного раствора составляет $\pm 0,091$ мг/см³ при $P = 0,95$.

БА 3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

Б 3.1 Средства измерений

Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-01 с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,01$ мг.

Колбы мерные 2-100-2 по ГОСТ 1770-74, допускаемая погрешность $\pm 0,8$ см³.

Б 3.2 Вспомогательные устройства

Флаконы из темного стекла для хранения растворов.

Пробки стеклянные.

Б 3.3 Реактивы

Нефть с месторождения Косчагыл с массовой долей основного вещества 99,0 %.

Дихлорметан, хч.

Б 4 Процедура приготовления

Б 4.1 Условия приготовления АР

При приготовлении АР в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха (20 ± 5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 кПа до 106,7 кПа;
- относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С.

Рекомендуется готовить АР при температуре окружающей среды и при температуре водной среды (20±1) °С.

В процессе приготовления АР не допускается изменение температуры окружающей среды более чем на 2 °С.

Б 4.2 Приготовление аттестованного раствора нефти массовой концентрации 10,0 мг/см³

Взвешивают (1000±0,01) мг нефти. В мерную колбу емкостью 100 см³ наливают около 50 см³ дихлорметана, вносят навеску нефти. Колбу встряхивают до полного растворения нефти. Затем объем раствора доводят до метки на колбе дихлорметаном и перемешивают.

Б 5 Расчет метрологических характеристик АР

Погрешность приготовления АР нефти с массовой концентрацией 10,0 мг/см³ образуется при проведении операций по п.4.2.

Массу навески нефти, мг, необходимую для приготовления раствора нефти массовой концентрации 10,0 мг/см³ вычисляют по формуле:

$$m = \frac{A \times 100 \times V}{\mu} = \frac{10 \times 100 \times 100}{99,0} = 1010,1 \quad (\text{А } 1)$$

где m - масса навески нефти, мг;

A - аттестованное значение массовой концентрации нефти в АР, мг/см³;

V - объем разведения (номинальная вместимость колбы), см³.

μ - массовая доля нефти в исходном материале, %;

Значение характеристики относительной погрешности Δ_o аттестованного значения АР, %, вычисляют по формуле:

$$\Delta_o = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_{II}^2} \quad (\text{А } 2)$$

где Δ_M - характеристика погрешности, связанная с установлением состава АР по исходному материалу;

Δ_{II} - характеристика погрешности, обусловленная процедурой приготовления АР.

Характеристику погрешности Δ_M , %, АР нефти оценивают в соответствии с формулой:

$$\Delta_M = \frac{\Delta_{\mu} \times 100}{\mu} = \frac{0,1 \times 100}{99,0} = 0,101 \quad (\text{А } 3)$$

где Δ_m - погрешность установления массовой доли нефти в исходном материале, %.

Относительную погрешность Δ_{II} , % обусловленную процедурой приготовления АР нефти, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{II} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_m \times 100}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k \times 100}{V_k}\right)^2} \quad (\text{A } 4)$$

где Δ_m - погрешность взвешивания навески исходного вещества, мг;

V_k - номинальная вместимость колбы (объем разведения), см³;

ΔV_k - значение погрешности вместимости колбы, см³, с учетом погрешности температурного коэффициента $\Delta_{T.k}$, при котором проводилась калибровка колбы, равного:

$$\Delta_{T.k} = (T_{\text{изм}} - T_n) \times 2,1 \cdot 10^{-4} \times V_k = (25 - 20) \times 2,1 \cdot 10^{-4} \times 100 = 0,105 \text{ см}^3$$

где $T_{\text{изм}}$ - температура, при которой проводились измерения, °С;

T_n - температура, при нормальных условиях, равная 20 °С, при которой проводилась калибровка колбы, °С;

$2,1 \cdot 10^{-4}$ - коэффициент объемного расширения воды при 20 °С, °С⁻¹.

$$\Delta_{II} = \sqrt{\left(\frac{\Delta_m \times 100}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_k \times 100}{V_k}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,01 \times 100}{101,01}\right)^2 + \left(\frac{(0,8 + 0,105) \times 100}{100}\right)^2} = 0,905 \quad (\text{A } 5)$$

Значение характеристики относительной погрешности Δ_o равно, %:

$$\Delta_o = \sqrt{\Delta_M^2 + \Delta_{II}^2} = \sqrt{0,101^2 + 0,905^2} = 0,91 \quad (\text{A } 6)$$

Абсолютное значение погрешности Δ_A , мг/см³, рассчитывают по формуле:

$$\Delta_A = \frac{A \times \Delta_o}{100} = \frac{10,0 \times 0,91}{100} = 0,091 \quad (\text{A } 7)$$

Б 6 Требования безопасности

АР представляет собой раствор нефти в дихлорметане.

При работе с АР следует руководствоваться инструкцией по безопасному ведению работ, действующей в химической лаборатории.

Обработанные растворы подлежат утилизации в установленном порядке.

Б 7 Требования к квалификации исполнителей

Аттестованный раствор готовит инженер или лаборант со средним специальным образованием, имеющий навыки работы в химической лаборатории.

Б 8 Требования к упаковке и маркировке

Аттестованный раствор хранят во флаконах из темного стекла со стеклянными пробками. На этикетке указывают наименование АР; аттестованное значение; погрешность аттестованного значения; дату приготовления; срок годности. АР должен иметь надпись «Огнеопасно».

Б 9 Условия хранения

После вскрытия сосуда с АР, смеси хранят при комнатной температуре без доступа прямого света 2 суток.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_1 = 0,02$ г/кг, полученных в условиях повторяемости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание УН, г/кг	Разность между средним и каждым содержанием УН в пробе		Квадрат разности между средним и каждым содержанием УН в пробе		Сумма квадратов разности между средним и каждым содержанием УН в пробе ($\sum U_{ml}^2$)
	X_{ml1}	X_{ml2}		X_{ml}	$X_{ml1} - X_{ml}$	$X_{ml2} - X_{ml}$	$(X_{ml1} - X_{ml})^2$	
								$(X_{ml1} - X_{ml})^2 + (X_{ml2} - X_{ml})^2$
1	0,0195	0,0189	0,01920	0,0003	-0,0003	9E-08	9E-08	0,00000018
2	0,0192	0,0196	0,01941	-0,00020624	0,000206241	4,25355E-08	4,25355E-08	8,50709E-08
3	0,0189	0,0193	0,01910	-0,0001962	0,0001962	3,84945E-08	3,84945E-08	7,69889E-08
4	0,0213	0,0210	0,02112	0,000149165	-0,00014917	2,22501E-08	2,22501E-08	4,45002E-08
5	0,0182	0,0186	0,01841	-0,00020821	0,000208209	4,3351E-08	4,3351E-08	8,6702E-08
6	0,0188	0,0194	0,01909	-0,00029281	0,000292814	8,574E-08	8,574E-08	1,7148E-07
7	0,0205	0,0202	0,02034	0,000150718	-0,000150718	2,27161E-08	2,27161E-08	4,54321E-08
8	0,0190	0,0180	0,01849	0,000473909	-0,000473909	2,24589E-07	2,24589E-07	4,49179E-07
9	0,0238	0,0234	0,02360	0,000164703	-0,000164703	2,7127E-08	2,7127E-08	5,42539E-08
10	0,0197	0,0190	0,01933	0,000341836	-0,000341836	1,16852E-07	1,16852E-07	2,33703E-07
11	0,0187	0,0188	0,01872	-4,5060E-05	4,50602E-05	2,03042E-09	2,03042E-09	4,06084E-09
12	0,0189	0,0195	0,01924	-0,00030921	0,000309206	9,56083E-08	9,56083E-08	1,91217E-07
13	0,0206	0,0208	0,02070	-1E-04	1E-04	1E-08	1E-08	2E-08
14	0,0187	0,0187	0,01870	-1,0876E-05	1,08766E-05	1,183E-10	1,183E-10	2,366E-10
15	0,0195	0,0176	0,01855	0,000953728	-0,00095373	9,09597E-07	9,09597E-07	1,81919E-06
16	0,0186	0,0183	0,01846	0,000172472	-0,00017247	2,97465E-08	2,97465E-08	5,94929E-08
17	0,0183	0,0175	0,01792	0,00036825	-0,00036825	1,35608E-07	1,35608E-07	2,71217E-07
18	0,0185	0,0181	0,01831	0,000186474	-0,00018647	3,47727E-08	3,47727E-08	6,95455E-08
19	0,0181	0,0196	0,01885	-0,00075	0,00075	5,625E-07	5,625E-07	0,000001125
20	0,0201	0,0205	0,02030	-0,00023773	0,000237731	5,65161E-08	5,65161E-08	1,13032E-07
								$\sum U_{ml}^2 = 0,0000051$

Таблица В.2 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_2 = 0,50$ г/кг полученных в условиях повторяемости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание УН, г/кг	Разность между средним и каждым содержанием УН в пробе		Квадрат разности между средним и каждым содержанием УН в пробе		Сумма квадратов разности между средним и каждым содержанием УН в пробе ($УН_{ml}^2$)
	X_{ml1}	X_{ml2}		X_{ml}	$X_{ml1} - X_{ml}$	$X_{ml2} - X_{ml}$	$(X_{ml1} - X_{ml})^2$	
								$(X_{ml1} - X_{ml})^2 + (X_{ml2} - X_{ml})^2$
1	0,472	0,479	0,47550	-0,0035	0,0035	0,00001225	0,00001225	0,0000245
2	0,495	0,497	0,49589	-0,00089244	0,00089244	7,96449E-07	7,96449E-07	1,5929E-06
3	0,467	0,454	0,46026	0,006736438	-0,006736438	4,53796E-05	4,53796E-05	9,07592E-05
4	0,479	0,480	0,47927	-0,000419526	0,000419526	1,76002E-07	1,76002E-07	3,52004E-07
5	0,502	0,515	0,50850	-0,0065	0,0065	4,225E-05	4,225E-05	8,45E-05
6	0,488	0,502	0,49485	-0,006847442	0,006847442	4,68875E-05	4,68875E-05	9,37749E-05
7	0,480	0,485	0,48250	-0,0025	0,0025	6,25E-06	6,25E-06	0,0000125
8	0,453	0,463	0,45844	-0,00494108	0,00494108	2,44143E-05	2,44143E-05	4,88285E-05
9	0,492	0,482	0,48689	0,004890824	-0,004890824	2,39202E-05	2,39202E-05	4,78403E-05
10	0,448	0,465	0,45631	-0,008688656	0,008688656	7,54927E-05	7,54927E-05	0,000150985
11	0,465	0,504	0,48440	-0,019596149	0,019596149	0,000384009	0,000384009	0,000768018
12	0,500	0,502	0,50100	-0,001	0,001	0,000001	0,000001	0,000002
13	0,477	0,501	0,48903	-0,012383776	0,012383776	0,000153358	0,000153358	0,000306716
14	0,480	0,500	0,49000	-0,01	0,01	0,0001	0,0001	0,0002
15	0,510	0,500	0,50500	0,005	-0,005	0,000025	0,000025	5E-05
16	0,502	0,524	0,51300	-0,011	0,011	0,000121	0,000121	0,000242
17	0,505	0,490	0,49754	0,007541082	-0,007541082	5,68679E-05	5,68679E-05	0,000113736
18	0,502	0,495	0,49832	0,003316366	-0,003316366	1,09983E-05	1,09983E-05	2,19966E-05
19	0,487	0,480	0,48350	0,0035	-0,0035	0,00001225	0,00001225	0,0000245
20	0,477	0,490	0,48350	-0,0065	0,0065	4,225E-05	4,225E-05	8,45E-05
								$\sum УН_{ml}^2 = 0,00237$

Таблица В.3 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_3 = 1,0$ г/кг, полученных в условиях повторяемости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание УН, г/кг	Разность между средним и каждым содержанием УН в пробе		Квадрат разности между средним и каждым содержанием УН в пробе		Сумма квадратов разности между средним и каждым содержанием УН в пробе ($УН_{ml}^2$)
	X_{ml1}	X_{ml2}		X_{ml}	$X_{ml1} - X_{ml}$	$X_{ml2} - X_{ml}$	$(X_{ml1} - X_{ml})^2$	
								$(X_{ml1} - X_{ml})^2 + (X_{ml2} - X_{ml})^2$
1	0,985	0,965	0,97498	0,009978682	0,009978682	9,95741E-05	9,95741E-05	0,000199148
2	1,034	1,053	1,04350	-0,009664628	0,009664628	9,3405E-05	9,3405E-05	0,00018681
3	0,998	1,045	1,02186	-0,023384671	0,023384671	0,000546843	0,000546843	0,001093686
4	1,029	1,032	1,03055	-0,001584875	0,001584875	2,51183E-06	2,51183E-06	5,02366E-06
5	1,046	0,993	1,01930	0,026598675	0,026598675	0,00070749	0,00070749	0,001414979
6	1,061	1,037	1,04919	0,011995326	0,011995326	0,000143888	0,000143888	0,000287776
7	1,036	1,000	1,01765	0,018055141	0,018055141	0,000325988	0,000325988	0,000651976
8	1,057	1,037	1,04702	0,009602476	0,009602476	9,22075E-05	9,22075E-05	0,000184415
9	0,969	0,922	0,94525	0,02325	-0,02325	0,000540563	0,000540563	0,001081125
10	0,968	0,951	0,95934	0,008810039	0,008810039	7,76168E-05	7,76168E-05	0,000155234
11	1,004	1,081	1,04242	-0,038876044	0,038876044	0,001511347	0,001511347	0,003022694
12	1,026	0,988	1,00713	0,019128667	0,019128667	0,000365906	0,000365906	0,000731812
13	0,979	1,004	0,99178	-0,012632384	0,012632384	0,000159577	0,000159577	0,000319154
14	1,008	0,966	0,98685	0,020758751	0,020758751	0,000430926	0,000430926	0,000861851
15	0,990	1,017	1,00370	-0,013700341	0,013700341	0,000187699	0,000187699	0,000375399
16	0,841	0,852	0,84655	-0,005446661	0,005446661	2,96661E-05	2,96661E-05	5,93322E-05
17	0,900	0,890	0,89495	0,004801238	0,004801238	2,30519E-05	2,30519E-05	4,61038E-05
18	0,994	0,920	0,95730	0,036949334	0,036949334	0,001365253	0,001365253	0,002730507
19	0,929	0,929	0,92897	0,000264146	0,000264146	6,9773E-08	6,9773E-08	1,39546E-07
20	0,871	0,890	0,88064	-0,009359276	0,009359276	8,7596E-05	8,7596E-05	0,000175192
								$\Sigma УН_{ml}^2 = 0,0136$

Таблица В.4 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_1 = 0,02$ г/кг полученных в условиях воспроизводимости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание в пробе, УН, г/кг	Разность между средними содержаниями УН в пробе	Квадрат разности между средними содержаниями УН в пробе
	X_{ml1}	X_{ml2}			
			X_{ml}	$X_{ml} - X_m$	$(X_{ml} - X_m)^2$
1	0,0203	0,0205	0,02040	0,00095	8,97756E-07
2	0,0186	0,0196	0,01910	-0,00035	1,24256E-07
3	0,0185	0,0181	0,01830	-0,00115	1,32826E-06
4	0,0183	0,0189	0,01860	-0,00085	7,26756E-07
5	0,0186	0,0183	0,01845	-0,00100	1,00501E-06
6	0,0195	0,0201	0,01980	0,00035	1,20756E-07
7	0,0187	0,0187	0,01870	-0,00075	5,66256E-07
8	0,0175	0,0177	0,01760	-0,00185	3,43176E-06
9	0,0192	0,0195	0,01935	-0,00010	1,05062E-08
10	0,0187	0,0188	0,01875	-0,00070	4,93506E-07
11	0,0197	0,0190	0,01935	-0,00010	1,05062E-08
12	0,0238	0,0234	0,02360	0,00415	1,72018E-05
13	0,0190	0,0195	0,01925	-0,00020	4,10062E-08
14	0,0205	0,0202	0,02035	0,00090	8,05506E-07
15	0,0192	0,0194	0,01930	-0,00015	2,32563E-08
16	0,0190	0,0186	0,01880	-0,00065	4,25756E-07
17	0,0213	0,0210	0,02115	0,00170	2,88151E-06
18	0,0189	0,0193	0,01910	-0,00035	1,24256E-07
19	0,0192	0,0196	0,01940	-0,00005	2,75625E-09
20	0,0195	0,0199	0,01970	0,00025	6,12563E-08
			$\Sigma X_{ml}=0,3891$		$\Sigma(X_{ml} - X_m)^2=0,0000303$
			$X_m = 0,01945$		

Таблица В.5 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_2 = 0,50$ г/кг, полученных в условиях воспроизводимости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание в пробе, УН, г/кг	Разность между средними содержаниями УН в пробе	Квадрат разности между средними содержаниями УН в пробе
	X_{m1}	X_{m2}			
			X_{m1}	$X_{m1} - X_m$	$(X_{m1} - X_m)^2$
1	0,468	0,480	0,47399	-0,01037	0,000107506
2	0,499	0,497	0,49789	0,01354	0,000183201
3	0,465	0,454	0,45909	-0,02527	0,000638448
4	0,479	0,480	0,47927	-0,00508	2,58438E-05
5	0,445	0,443	0,44391	-0,04045	0,001636052
6	0,478	0,502	0,48978	0,00542	2,93764E-05
7	0,450	0,453	0,45171	-0,03265	0,001065896
8	0,453	0,463	0,45844	-0,02592	0,000671853
9	0,492	0,475	0,48339	-0,00097	9,33376E-07
10	0,448	0,428	0,43788	-0,04648	0,0021601
11	0,465	0,554	0,50922	0,02486	0,000617921
12	0,450	0,452	0,45109	-0,03327	0,001106866
13	0,477	0,501	0,48903	0,00467	2,18479E-05
14	0,487	0,560	0,52367	0,03931	0,001545146
15	0,545	0,555	0,55000	0,06564	0,004308971
16	0,534	0,554	0,54400	0,05964	0,003557004
17	0,505	0,515	0,51004	0,02568	0,000659659
18	0,502	0,500	0,50082	0,01646	0,000270903
19	0,457	0,452	0,45494	-0,02942	0,000865311
20	0,480	0,478	0,47900	-0,00536	2,87001E-05
			$\Sigma X_{m1}=9,6871$		$\Sigma(X_{m1} - X_m)^2=0,019502$
			$X_m = 0,48436$		

Таблица В.6 - Результаты анализа содержания нефти в $OO_3 = 1,0$ г/кг, полученных в условиях воспроизводимости и обработка их методом математической статистики

п/п	Содержание УН, г/кг		Среднее содержание в пробе, УН, г/кг	Разность между средними содержаниями УН в пробе	Квадрат разности между средними содержаниями УН в пробе
	X_{m1}	X_{m2}			
			X_{m1}	$X_{m1} - X_m$	$(X_{m1} - X_m)^2$
1	0,871	0,888	0,87950	-0,10220	0,01044484
2	0,929	0,929	0,92900	-0,05270	0,00277729
3	0,994	0,920	0,95700	-0,02470	0,00061009
4	0,900	0,890	0,89500	-0,08670	0,00751689
5	0,847	0,816	0,83150	-0,15020	0,02256004
6	0,990	1,017	1,00350	0,02180	0,00047524
7	1,008	0,966	0,98700	0,00530	2,809E-05
8	0,979	1,044	1,01150	0,02980	0,00088804
9	1,026	0,972	0,99900	0,01730	0,00029929
10	1,004	1,081	1,04250	0,06080	0,00369664
11	0,968	0,951	0,95950	-0,02220	0,00049284
12	0,969	0,898	0,93350	-0,04820	0,00232324
13	1,057	1,037	1,04700	0,06530	0,00426409
14	1,036	1,002	1,01900	0,03730	0,00139129
15	1,061	1,037	1,04900	0,06730	0,00452929
16	1,046	0,993	1,01950	0,03780	0,00142884
17	1,029	1,032	1,03050	0,04880	0,00238144
18	0,999	1,045	1,02200	0,04030	0,00162409
19	1,034	1,053	1,04350	0,06180	0,00381924
20	0,985	0,965	0,97500	-0,00670	4,489E-05
			$\Sigma X_{m1}=19,6340$		$\Sigma(X_{m1} - X_m)^2=0,0716$
			$X_m = 0,9817$		