главное управление

Гидрометеорологической службы

при совете министров ссср

\_\_\_\_\_\_\_\_\_

гидрохимический институт

**РУКОВОДСТВО**

**ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ**

**ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ**

Под редакцией

д-ра хим. наук проф. а. д. семенова

гидрометеоиздат - ленинград 1977

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДЕ**

Отбор, предварительная обработка, хранение проб. Пробу воды отбирают с помощью тщательно вымытого батометра (типа Руттнера, Сусляева и др.).стараясь не захватить нефтепродукты в поверхностной пленке. Поскольку нефтепродукты подвергаютсябиохимическому окислению, пробу сразу после отбора экстрагируют четыреххлористым углеродом (см. «Ход определения», стр. 356). Экстракты нефтепродуктов в прохладном темном месте могут хра­ниться в течение 7—10 месяцев.

Если нет возможности производить экстракцию нефтепродуктов на месте, 1—2 л воды из батометра тотчас после отбора переливают в бутылку с пробкой, добавляют 2—4 мл четыреххлористого угле­рода и встряхивают в течение 2—3 мин. Пробу помещают в про­хладное темное место и транспортируют в лабораторию. В таком виде пробы могут храниться в течение двух недель.

Поскольку нефтепродукты склонны к сорбции на стенках со­суда и твердых частицах взвесей, пробы не фильтруют и исполь­зуют для анализа полностью, ополаскивая стенки сосуда четырех­хлористым углеродом, который затем используют для экстракции.

Для отбора и хранения следует использовать стеклянную по­суду с притертыми или полиэтиленовыми обернутыми фольгой пробками.

Метод колоночной хроматографии с ИК-спектрофотометрическим окончанием

**Назначение метода.** Метод предназначен для анализа вод с содержанием нефтепродуктов 0,05—0,1 мг/л и выше. Метод наи­более полно отражает суммарное содержание нефтепродуктов.

**Принцип метода.** Метод основан на выделении нефтепродук­тов из воды экстракцией их четыреххлористым углеродом, хроматографическом отделении нефтепродуктов от соединений других классов в колонке, заполненной окисью алюминия, и количествен­ном их определении по интенсивности поглощения С—Н связей метиленовых (—СН2—) и метальных (—СН3) групп в инфракрас­ной области спектра (2700—3100 см-1). Линейная зависимость между оптической плотностью растворов и концентрацией нефте­продуктов сохраняется в пределах от 0 до 1 мг/пробе.

**Характеристики метода.** Минимальная определяемая концен­трация 0,05—0,1 мг/л. Относительное стандартное отклонение и при концентрациях 0,2—1,0 мг/л составляет 15% (п = 18). Про­должительность определения единичной пробы 3,5 ч. Серия из 6 проб определяется в течение 7 ч.

**Мешающие влияния.** На результаты определения могут ока­зывать влияние углеводороды естественного происхождения.

**Предварительные указания.** На точность определений в боль­шой степени влияет чистота посуды и применяемых реактивов.

Используемую в анализе посуду следует тщательно вымыть и ополоснуть четыреххлористым углеродом \*.

Реактивы и растворители должны быть очищены. Критерием их чистоты является отсутствие поглощения в инфракрасной обла­сти спектра.

**Ход определения.** Пробу воды объемом 2 л на месте отбора или в лаборатории помещают в склянку с притертой пробкой с кра­ном или делительную воронку, добавляют 25 мл четыреххлористого углерода, которым предварительно ополаскивают стенки бутыли, где находилась проба, и смесь встряхивают несколько раз вручную, открывая пробку для выпускания паров раствори­теля. Затем пробу помещают в аппарат для встряхивания и экстра­гируют в течение 30 мин. Экстракцию можно производить интен­сивным перемешиванием смеси механической стеклянной мешал­кой, приводимой в движение электромотором со скоростью около 2000 об/мин\*. Склянку переворачивают вверх дном, укрепляют в штативе и оставляют на 15—20 мин до полного расслоения эмуль­сии. Слой четыреххлористого углерода сливают в коническую колбу с притертой пробкой. К экстракту прибавляют 5 г безвод­ного сульфата натрия и сушат его в течение 30 мин.

Обезвоженный экстракт сливают в другую колбу с притертой пробкой, не допуская попадания в нее сульфата натрия. Послед­ний ополаскивают двумя порциями (—по 2 мл каждая) четырех­хлористого углерода, которые присоединяют к экстракту. Экстракт перемешивают и пропускают через колонку с окисью алюминия со скоростью 0,3 мл/мин. Необходимо следить, чтобы уровень СС14 в колонке не опускался ниже поверхности слоя окиси алюми­ния. Колонка должна быть прикрыта часовым стеклом или кол­пачком во избежание улетучивания углеводородов.

Элюат собирают в мерный цилиндр, причем первые 4 мл элюата (пустой объем колонки) вновь пропускают через колонку после прохождения пробы, предварительно ополоснув ими колбу, в котором находился экстракт. После этого объем элюата доводят в мерном цилиндре до 30 мл четыреххлористым угле­родом.

Интенсивность поглощения полученного раствора измеряют на инфракрасном спектрофотометре в интервале длин волн 2700— 3100 см-1 в кюветах с толщиной слоя 5 см. Одну кювету заполняют четыреххлористым углеродом, предварительно пропущенным через колонку с окисью алюминия (кювета сравнения), другую — иссле­дуемым раствором (кювета измерения).

Оптическую плотность рассчитывают методом базисной линии. Базисную линию проводят как касательную (аb) к основанию двух пиков, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям групп —СН2— и —СН3, как показано на рис. 1.

Оптическую плотность вычисляют по формуле

где I0 — интенсивность падающего излучения;

I — интенсив­ность прошедшего через раствор излучения, причем I0 и I соответ­ствуют длинам отрезков *се и de; с* — точка пересечения базисной линии и перпендикуляра, проходящего через максимум поглоще­ния антисимметричных валентных колебаний (v = 2926 см-1) групп -СH2— (точка*d)*к линиям нулевого (линия *РК*) и 100%- ного (линия*AВ)* пропускания.

Содержание нефтепродуктов находят по калибровочной кривой.

**Построение калибровочной кривой.** В мерные колбы емкостью 50 мл приливают 0; 6,6; 13,1; 19,7; 25,0 мл рабочего стандартного раствора искусственной смеси углеводородов (н-гексадекан—изооктан—бензол) и доводят объем до метки четыреххлористым угле­родом. Концентрации этих растворов соответственно равны: 0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,019 мг/мл. Измеряют интенсивность погло­щения растворов в кюветах с толщиной слоя 50 мм и рассчитывают оптическую плотность, как описано выше. Строят калибровочную кривую, откладывая на оси абсцисс содержание нефтепродуктов в мг/проба (концентрация стандартных растворов в мг/мл, умно­женная на объем элюата 30 мл), на оси ординат — оптическую плотность.

**Расчет.** Содержание нефтепродуктов*Сх* в мг/л находят по формуле

где *С* — содержание нефтепродуктов, найденное по калибровоч­ной кривой, мг/пробе;

*V* — объем пробы, мл.

Подготовка хроматографической ко­лонки. 6 г безводной окиси алюминия помещают в стакан на 50 мл, приливают 10—15 мл СС14, смесь перемешивают и переносят в хроматографическую колонку, кран которой при этом держат открытым. Несколько раз ополаскивают стакан четыреххлористым углеродом (— по 5 мл), который переносят в хроматографическую колонку. Поверх окиси алюминия помещают кусочек стеклянной ваты для предотвращения взмучивания. После того как последняя порция четыреххлористого углерода опустится до поверхности окиси алюминия, кран колонки закрывают. Подготовленную таким образом колонку используют один раз.

Реактивы

1. Окись алюминия А1203, безводная, ч. д. а. Сорбент про­сеивают черезсито 0,1углеродом и аппарате Сокслета в течение 14 ч. Перед употреблением реактив прокаливают при 600°С в течение 4 ч. При хранении в эксикаторе сорбент; годен к употреблению в течение семи дней.

1. Четыреххлористый углерод СС14, х.ч. Проверяют чистоту каждой партии на поглощение в области 2700—3100 см-1. Для сравнения используют четыреххлористый углерод, предварительно высушенный безводным сульфатом натрия, перегнанный при *t* = 76,7° С и пропущенный через колонку, наполненную прокаленной окись алюминия. При наличии примесей всю партию четыреххлористого углерода очищают. Для этого к 1 л СС14 добавляют около 10 г безводного суль­фата натрия, декантируют, перегоняют, отбирая фракцию с*t=*76,7:76,8° С и пропускают через колонку (*d* — 5 см, *l* = 50 см), наполненную про­каленной окисью алюминия (250 г).
2. Сернокислый натрий Nа2504, безводный, х. ч. Перед употреблением высушивают при 120° С в течение 8 ч.

4. Изооктан С8Н19, х. ч.

* 1. Гексадекан С16Н34, х. ч.
	2. Бензол С6Н6, х. ч.
	3. Стандартные растворы искусственной смеси углеводородов гексадекан—изооктан—бензол:

Рис. 33. Колонка для хроматографического разделения

**темродуктов.**

а) основной стандартный раствор, 7,6 мг/мл. Отбирают пипет­кой 3,75 мл н-гексадекана, 3,75 мл изооктана и 2,50 мл бензола. Смесь перемешивают, отбирают 1 мл и растворяют в четыреххлористом углероде в мерной колбе на 100 мл;

б) рабочий стандартный раствор, 0,038 мг/мл. 0,5 мл основного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом в мерной колбе на 100 мл.

* 1. Фильтровальная бумага.
	2. Стеклянная вата. Вату очищают промыванием четыреххло­ристым углеродом.

Аппаратура

* + 1. Инфракрасный спектрофотометр типа UR-20, ИКС-14, ИКС-22, SpecordUR-71.
		2. Кюветы с кварцевыми окошками с толщиной слоя 5 см — 2 шт. Можно использовать разборные кюветы, прилагаемые к спек­трофотометрам СФ-4А или СФ-16 — 2 шт. Объем кюветы около 30 мл.
		3. Аппарат для встряхивания жидкостей типа АВУ-1 или меха­ническая стеклянная мешалка с электромотором ~2000 об/мин.
1. Аппарат Сокслета объемом 250—500 мл — 2 шт,
2. Колонка хроматографическая со стеклянным пористым фильтром № 1 (или стеклянной ватой),*d* = Г см, *l* = 25 см6 шт.
3. Колонка для очистки четыреххлористого углерода, й = = 5 см, / = 50 см — 1 шт.
4. Муфельная печь — 1 шт.
5. Сушильный шкаф — 1 шт.
6. Штативы — 6 шт.

**Посуда**

* 1. Склянки с притертыми пробками и кранами и делительные воронки на 2 л — 6 шт.
	2. Цилиндры мерные: 50 мл — 6 шт.

10 мл — 6 шт.

* 1. Колбы мерные 100 мл — 6 шт.
	2. Колбы конические с притертыми пробками 50 мл — 12 шт.
	3. Пипетки: 1 мл —• 3 шт.

5 мл — 3 шт.

* 1. Часовые стекла *с1* = 5 см — 6 шт.