

– **Розділ 4 Аерогенні забруднювачі, тверді виробничі й побутові відходи –**

DOI <https://doi.org/10.26661/2312-2056/2018-23/2-12>

УДК 577.11:613.2

**ІДЕНТИФІКАЦІЯ ТА КІЛЬКІСНЕ ВИЗНАЧЕННЯ
НАФТОПРОДУКТІВ У ЗЛИВНИХ ВОДАХ
ПАТ «МОТОР СІЧ»**

Омельянич Л. О., Синяєва Н. П., Дударєва Г. Ф.

Запорізький національний університет

sinyaeva.02@gmail.com

Проведено дослідження форм знаходження нафтопродуктів у зливних водах АТ «Мотор Січ» методом газової хроматографії і флуоресцентної спектрофотометрії. Встановлено, що нафтопродукти у зливних водах АТ «Мотор Січ» знаходяться в стабільному стані в усі періоди року у формі ізооктан, октан, декан, додекан. Доведено схожість результатів газової хроматографії і флуоресцентної спектрофотометрії

Зливні води, нафтопродукти, форми знаходження, газова хроматографія, флуоресцентна спектрофотометрія

Основними джерелами забруднення водоймищ є недостатньо очищені стічні води підприємств металургійної, хімічної, коксохімічної, енергетичної і харчової промисловості. Забруднюючі речовини, потрапляючи в природні водоймища, призводять до якісних змін, які, в основному, проявляються у зміні фізичних властивостей води, хімічного складу, в наявності плаваючих речовин на поверхні і відкладанні на дні водоймищ. Найбільш розповсюдженими небезпечними забруднювачами водних ресурсів за даними ЮНЕСКО є нафтопродукти. Вони знижують здатність води до природного самоочищення, змінюють санітарний режим, стимулюють розвиток деяких патогенних бактерій та вірусів, позначаються і на інших ланках природних екосистем. Нафтопродукти у зливних водах представлені неіндефікованою групою вуглеводнів, нафти, мазуту, гасу, мастил, що потребує детального вивчення об'єктів дослідження, вибору спеціальних методів підготовки проби для повної ідентифікації всіх видів

органічних сполук з подальшим кількісним їх визначенням [1–3].

Всі ці відомості дають можливість обрати не тільки надійні методи визначення нафтопродуктів, а також обрати методи очищення від них зливних вод і оцінити їх безпечність для людини і довкілля [1–3].

Зливні води відрізняються непостійним складом. З позицій об'єктивної оцінки кількості нафтопродуктів та для зменшення впливу невизначеності вимірів, особлива увага в наших дослідженнях приділена методам пробовідбору зразків води і місцю відбору проб зливних вод. Нами для дослідження обрано зливні води зі зливно-очисної споруди 57 ПАТ «Мотор-Січ» у літній та весняний періоди.

Мета нашої роботи – дослідження форм знаходження нафтопродуктів у зливних водах ПАТ «Мотор Січ», кількісне їх визначення, порівняння можливостей аналітичних інформативних методів, вибір доцільного методу для контролю полютантів в різні періоди року.

Матеріали та методи досліджень

Об'єктом дослідження обрано зливні води підприємства ПАТ «Мотор-Січ».

Дослідження з визначення форм знаходження нафтопродуктів та їх кількості проведені на газовому хроматографі «Хроматек-Кристал». Кількісне визначення нафтопродуктів проведено також на флуоресцентному спектрофотометрі «Флюорат 02–3М», призначеного для визначення вмісту неорганічних і органічних забруднювачів. Методика визначення нафтопродуктів хроматографічним методом викладена в нормативних документах [5], флуорометричної спектрофотометрії в документах [6–8].

Згідно стандарту ISO 5667 «Water quality – Sampling Part», проби видбирали у турбулентних, добре перемішаних потоках на прямолінійних ділянках водовідвідних пристроїв. Якщо зливні води відводилися у водний об'єкт, то проби відбирали біля їх випуску у водойму. Частота відбору проб визначається з урахуванням реальної витрати і складу зливних вод даного виробництва.

Проби води для аналізу готували шляхом екстракції гексаном: екстракт автоматично, на влаштованих колонках, осушували від залишків води, очищували від речовин, що заважали фільтрацією розчинів з послідовним вимірюванням абсорбції екстрагента в діапазоні довжини хвиль 200–650 нм. Результат ідентифікували на дисплеї аналізатора. Для досліджень використовували гексан високої частоти придатний для використання у всьому діапазоні вимірювань масової концентрації нафтопродуктів.

Градування аналізатора проводили згідно державного стандартного зразка ДСО 7950-2001, градування газового хроматографа «Хроматек Кристал» проводили за розчином для градування, наведеними в таблицях 1, 2.

Таблиця 1 – Склад градувального розчину (1) при масових концентраціях нафтопродуктів у воді

Table 1 – Composition of a calibration solution (1) at mass concentrations of petroleum products in water

Номер розчину для встановлення градувальної характеристики	1	2	3	4	5	6
Об'єм стандартного розчину НП № 4 з масовою концентрацією 0,019 мг/см ³ , см ³	0,5	0,75	1,0	1,5	–	–
Об'єм стандартного розчину НП № 3 з масовою концентрацією 0,019 мг/см ³ , см ³	–	–	–	–	0,25	0,5
Концентрація НП в розчинах для побудови градувальної характеристики (1), мг/дм ³	0,032	0,048	0,064	0,096	0,16	0,32

Примітки: 1 – бензол; 2 – 2,2,4-триметилпентан (ізооктан); 3 – октан; 4 – декан; 5 – додекан; 6 – толуол

Таблиця 2 – Склад градувального розчину (2) при масових концентраціях нафтопродуктів у воді від 0,3 мг/дм³ до 10 мг/дм³

Table 2 – Composition of a calibration solution (2) at mass concentrations of petroleum products in water from 0.3 mg / dm³ to 10 mg / dm³

Номер розчину для встановлення градувальної характеристики	1	2	3	4	5	6
Об'єм стандартного розчину НП № 2 з масовою концентрацією 1,9 мг/см ³ , см ³	–	–	–	–	0,5	1,0
Об'єм стандартного розчину НП № 3 з масовою концентрацією 0,019 мг/см ³ , см ³	0,25	0,5	1,0	1,5	–	–
Концентрація НП в розчинах для побудови градувальної характеристики (2), мг/дм ³	0,16	0,320	0,640	0,960	3,340	6,480

Примітки: 1 – бензол; 2 – 2,2,4-триметилпентан (ізооктан); 3 – октан; 4 – декан; 5 – додекан; 6 – толуол

Результати та їх обговорення

Кількісне визначення масового вмісту НП у стічних водах ПАТ «Мотор Січ» проводили методом газової хроматографії та флуоресцентної спектрофотометрії, як найбільш широко використовуваними методами лабораторного контролю на підприємствах України. Відомо, що метод газової хроматографії не має систематичної похибки і тому він був вибраний за контрольний [9, 10]. Результати вимірювання масової концентрації нафтопродуктів у стічних водах наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Результати визначення НП у зливних водах ПАТ «Мотор Січ»

Table 3 – Results of determination of petroleum products in waste waters of «Motor Sich» PJSC

№ з/п	Метод газової хроматографії, мг/л	Флюорометричний метод, мг/л
1	0,019±0,001	0,020±0,002
2	0,042±0,002	0,042±0,003
3	0,234±0,003	0,234±0,005
4	–	0,354±0,008
5	–	0,191±0,004

Представлені результати показують, що методи мають схожі результати, що дає змогу використовувати метод флуоресцентної спектрофотометрії при значній кількості проб різних джерел забруднення природних вод.

Для контролю якості природних вод, де відбувається випуск стічних вод ПАТ «Мотор Січ», здійснювали аналіз води контрольного створу р. Мокра Московка. Проби води були відібрані в точках позначених на мапі (рис.1): вище 500 м випуску № 2, КС В № 1 і № 2, КС В №3 та нижче 500 м КС В № 3.

При порівнянні результатів двох лабораторій газову хроматографію не використовували, як метод з тривалим циклом аналізу, а користувалися флюорометричним методом, що за точністю відповідає хроматографічному, але зі значно меншим терміном аналізу. Досліди проведені в різних лабораторіях: КСТЛ ПАТ «Мотор Січ» і аналітичній лабораторії КП «Водоканал». Результати дослідження наведені в таблиці 4.

Як видно з таблиці 4 в результаті статистичної обробки результатів вимірів лабораторії КСТЛ ПАТ «Мотор Січ» і аналітичній лабораторії «Водоканал» доведено, що дисперсії вимірів двох лабораторій однорідні, а порівняння середніх значень за t – критерієм Стьюдента ($t_{роз} = 2,13$; $t_{табл.} = 2,45$ при $n = 5$; $P = 0,95$) свідчить, що різниця між середніми результатами незначима, тому на даному етапі досліджень саме метод флуоресцентної спектрофотометрії можна

вважати перспективним при порівнянні результатів досліджень значної кількості проб.



Рисунок 1 – Гідрографічна схема району розташування випуску зворотніх вод ПАТ «Мотор Січ»

Figure 1– Hydrographic scheme of the region of the release of backwaters of «Motor Sich» PJSC

Таблиця 4 – Результати досліджень контрольного створу р. Мокра Московка в різних лабораторіях (n = 5; P = 0,95)

Table 4 – The results of our research on the control structure of the Mokra Moskovka river in different laboratories

Точки відбору проби	$\bar{C}_{\text{нп}}$, мг/дм ³ ПАТ «Мотор Січ»	$\bar{C}_{\text{нп}}$, мг/дм ³ КП «Водоканал»
КС вище на 500 м випуску № 2	0,364±0,006	0,394±0,008
КС В № 1,2	0,263±0,004	0,290±0,006
КС В №3	0,257±0,005	0,288±0,007
КС нижче на 500 м випуску № 3	0,272±0,006	0,295±0,008

Примітка: ГДК для культурно-побутових і господарсько-питних об'єктів водокористування 0,3 мг/дм³; об'єктів рибогосподарського користування 0,05 мг/дм³

Стабільність результатів отриманих флуориметричним методом у різних лабораторіях дозволяє уникнути арбітражних сперечань.

Висновки

1. Встановлено, що нафтопродукти в зливних водах ПАТ «Мотор Січ» знаходяться в стабільному стані у всі періоди року у формі ізооктан, октан, декан, додекан.

2. Різниця результатів методів газової хроматографії та флуоресцентної спектрофотометрії встановлена незначною за критерієм Фішера та за t-критерієм Стьюдента (при n = 5; P = 0,95).

3. Стабільність результатів двох аналітичних лабораторій КСТЛ ПАТ «Мотор Січ» та КП «Водоканал» дозволяє уникнути арбітражних сперечань.

Література:

1. Дугов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практ. Руководство.

Ю.С. Другов, 2-е изд., испр. и доп. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 424 с.

2. Родин А. А., Другов Ю. С, Зенкевич И. Г. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практ. рук. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 270 с.

3. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води. К.: Вища школа, 2005. 671 с.

4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях»: пер. с англ. / Под ред. Л. А. Конопелько. 2-е изд. СПб., 2002. 141 с.

5. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии: ГОСТ 31953 - 2012. [Действительный от 01.01.2014]. М.: Межгосударственный стандарт, 2012. 24 с.

6. Гладилевич Д. Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах. Партнеры и конкуренты. 2011. № 12. С. 11–15.

7. 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 (2002) [Электронный ресурс]. Режим доступа:<http://techob.ru/uploaded/files/09AR01.05.01-1.pdf>.

8. Синяєва Н. П., Дударєва Г. Ф., Бикова Т. В. Дослідження форм знаходження нафтопродуктів та їх кількісне визначення в зливних водах [Електронне наукове видання]. Актуальні питання біології, екології та хімії. № 2. 2016. С. 93–102.

9. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. Под ред. М.Шеховцовой. 4-е изд. МГУ, 2017. 142 с.

10. ГОСТ 8.010–99 Державна система забезпечення єдності вимірювань. Методики виконання вимірювань. Основні положення. [Електронний ресурс]. ГП «Укрметртестстандарт». Режим доступу URL: <http://www.ukrcsm.kiev.ua>.

**IDENTIFICATION AND QUANTITATIVE
DETERMINATION OF PETROLEUM PRODUCTS IN
WASTE WATER OF «MOTOR SICH» PJSC**

Omelyanchik L. O., Sunyaeva N. P., Dudaryeva G. F.

Zaporizhzhua National University

sinyaeva.02@gmail.com

According to UNESCO, petroleum products are the most common hazardous pollutants of water resources. Petroleum products contained in field waste water are represented by an unidentified group of hydrocarbons, oil, fuel oil, kerosene, lubricants, which requires a detailed study of the research objects, a selection of special techniques for the preparation of samples in order to fully identify all types of organic compounds with a subsequent quantitative determination [1–3].

The aim of our work is to study various ways petroleum products contained in waste waters of «Motor Sich» PJSC can be detected, their quantitative determination, comparison of the capabilities of various analytical informative methods, the choice of the appropriate method for the purpose of monitoring the pollutants during different seasons of the year.

Research concerning the discovery of various ways of detecting petroleum products along with determining their mass is carried out using a «Khromatek-Krystal» chromatograph. Quantitative determination of petroleum products was also carried using a «FLUORAT–02–3M» fluorescence spectrophotometer, designed for the purpose of determining the content of inorganic and organic pollutants.

Quantitative determination of the mass concentration of petroleum products in the wastewater of «Motor Sich» PJSC have been carried out using gas chromatography and fluorescence spectrophotometry, which are the most widely used methods of laboratory control at Ukrainian enterprises. It is known that the method of gas chromatography has no systematic error, which is why it has been chosen as a control [9, 10].

The results show that the aforementioned methods have similar results, which enables us to use the method of fluorescence spectrophotometry for a considerable number of samples of various sources of pollution of natural waters.

In order to monitor the quality of natural waters, where the discharge of sewage of «Motor Sich» PJSC is taking place, the

analysis of water has been carried out at the control line of the Mokra Moskovka river. Water samples were selected at points: above 500 m the release № 2, COP № 1 and № 2, COP № 3 and below 500 m of COP № 3.

In our studies, gas chromatography was not used as it is a method with a long analysis cycle, but fluorometric method, which is as accurate as the chromatographic one but with a significantly shorter analysis time, was used instead, which allowed us to conduct our experiments in different laboratories: KSTL «Motor Sich» PJSC and analytical laboratory of KP «Vodokanal».

As a result of the statistical processing of the data obtained after the measurements at the Laboratory of the KSTL «Motor Sich» PJSC and the analytical laboratory «Vodokanal» had all taken place, it was then proved that the variance of the measurements of the two laboratories had to be homogeneous. Consequently, the comparison of the mean values according to the Student's t-criterion ($t_{roz} = 2,13$; $t_{table} = 2,45$ at $n = 5$; $P = 0,95$), shows that the difference between the average results is not significant, therefore, at this stage of the research, it is the method of fluorescence spectrophotometry that can be considered promising when comparing the results of studies of a significant number of samples.

It has been established that petroleum products contained in waste waters of «Motor Sich» PJSC are in a stable state throughout the entire year in the form of isooctane, octane, decane, dodecane.

The stability of the results of the two analytical laboratories of the KSTL «Motor Sich» PJSC and KP «Vodokanal» allows us to avoid the arbitration disputes.