

УДК 543.39+543.272.75

ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ АРЕНОВ C_6-C_9 В СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 2021 г. В. И. Вершинин^а, *, С. В. Усова^а

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, химический факультет
просп. Мира, 55-А, Омск, 644077 Россия

*E-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 04.07.2020 г.

Принята к публикации 21.07.2020 г.

Для контроля техногенного загрязнения водоемов предложено определять суммарное содержание (c_{Ar} , мг/л) наиболее токсичных и наиболее водорастворимых углеводородов — моноциклических аренов C_6-C_9 . В отличие от широко используемого показателя “нефтепродукты”, величина c_{Ar} непосредственно характеризует токсичность изучаемой воды. Разработана методика экстракционно-хроматографического определения c_{Ar} в сточных водах, не требующая упаривания экстракта и препаративного отделения аренов от других углеводородов. Значения c_{Ar} рассчитывали по суммарной площади пиков аренов, опознанных на хроматограмме очищенного гексанового экстракта. Чтобы учесть потери аренов в ходе пробоподготовки, градуировочную зависимость строили с помощью многокомпонентных водных растворов с известными значениями c_{Ar} (имитатов), проводя их через те же операции, что и пробы исследуемой воды. Нижняя граница определяемых значений c_{Ar} — 0.1 мг/л, погрешности определения c_{Ar} не превышают 15 отн. %, продолжительность анализа единичной пробы — 2 ч. Методика апробирована в анализе сточных вод разного типа, проверена и запатентована.

Ключевые слова: техногенное загрязнение водоемов, анализ сточных вод, моноциклические ароматические углеводороды (арены), суммарное содержание аренов, экстракция, газожидкостная хроматография.

DOI: 10.31857/S0044450221010151

Природоохранные организации и промышленные предприятия контролируют техногенное загрязнение водоемов, систематически определяя суммарное содержание всех углеводородов (УВ) и выражая его в виде интегрального показателя “нефтепродукты” или других показателей того же типа (ТРН, hydrocarbon index, oil and grease) [1–3]. Суммарное содержание УВ ($c_{УВ}$, мг/л) в природных и сточных водах определяют, прежде всего, ввиду токсичности УВ. Однако опасными токсикантами являются далеко не все УВ; характеристики токсичности, растворимости и скорости биodeградации индивидуальных УВ сильно различаются, как и коэффициенты чувствительности при их определении. Различия свойств алканов, аренов и других УВ при неизвестном и непредсказуемом соотношении их концентраций ведут к неточной оценке $c_{УВ}$ [4] и затрудняют токсикологическую интерпретацию этого показателя [5]. По этой причине специалисты рекомендуют в дополнение к $c_{УВ}$ определять в исследуемых водах содержания наиболее токсичных УВ [2, 6].

Судя по значениям ПДК, ими являются моноциклические ароматические УВ, молекулы которых содержат от 6 до 9 атомов углерода (далее арены). В группу аренов обычно включают 10–11 соединений [6, 7], а именно бензол, толуол, триксилола, этилбензол, мезитилен, кумол, псевдокумол, стирол и α -метилстирол. Именно эти УВ определяют (по отдельности) в водах, загрязненных нефтью или нефтепродуктами. В единичной пробе обычно находят не менее пяти аренов; их набор и соотношение концентраций зависят от источника загрязнения. Другие арены C_6-C_9 (кроме перечисленных выше) в таких водах отсутствуют или не опознаются. Еще более опасными токсикантами являются многие полиарены (например, бенз[а]пирен), которые также присутствуют в сточных водах. Но, в отличие от аренов, полиарены практически не растворимы в воде и после попадания в водоемы быстро переходят в донные отложения [8]. Ввиду намного большей токсичности и значительно меньшей раствори-

Таблица 1. Свойства некоторых индивидуальных аренов

Название	Формула	Температура кипения, °С [9]	Растворимость в воде при 25°С, мг/л [10]	Степень извлечения, R, % [11, 12]*	ПДК _р , мг/л [13]
Бензол	C ₆ H ₆	80	1790	27	0.5
Толуол	C ₇ H ₈	111	526	37	0.5
Стирол	C ₈ H ₈	145	125	?	0.1
o-Ксилол	C ₈ H ₁₀	144	178	63	0.05
Кумол	C ₉ H ₁₂	152	61	81	0.1
Псевдокумол	C ₉ H ₁₂	169	57	77	0.5
Мезитилен	C ₉ H ₁₂	165	48	79	0.5

* R, % – степень извлечения при однократной экстракции арена *n*-гексаном при объемном соотношении фаз 1 : 10.

мости полиарены следует определять не совместно с аренами C₆–C₉, а отдельно.

Свойства индивидуальных аренов C₆–C₉ весьма близки (табл. 1), но сильно отличаются от свойств других УВ. Так, растворимость аренов в воде при 25°С выше 40 мг/л, а растворимость алканов с тем же числом атомов углерода ниже 10 мг/л [10].

По организационным и экономическим причинам природоохранные лаборатории РФ не ведут систематический контроль загрязнения водоемов аренами, хотя методики определения индивидуальных аренов в водах известны и применяются в научных исследованиях [6, 7, 11]. Намного проще контролировать суммарное содержание аренов C₆–C₉ (далее c_{Ar}, мг/л). Показатель c_{Ar} приблизительно пропорционален токсичности исследуемой воды и может быть применен для контроля сточных вод любого происхождения, независимо от того, какие именно арены доминируют в пробе. Разумеется, различия значений ПДК индивидуальных аренов приведут к погрешностям при обобщенной оценке токсичности исследуемой воды по показателю c_{Ar}, однако для довольно узкой группы аренов C₆–C₉ эти различия менее выражены, чем для других групп совместно определяемых аналитов (фенолы, нефтепродукты, белки и др.). В этом отношении показатель c_{Ar} превосходит известные интегральные показатели “фенольный индекс”, “углеводородный индекс” и “общий белок”. С другой стороны, токсичность сточных вод нельзя оценивать только по величине c_{Ar}, следует учитывать и другие группы токсикантов: тяжелые металлы, фенолы, летучие органические соединения (ЛОС) и т.п.

Раздельное определение аренов необходимо при решении другой задачи – выявлении конкретного источника выброса токсикантов, когда сопоставляют “хроматографические профили” проб разного происхождения [6]. Таким образом, методики оценки суммарного содержания аренов

и методики раздельного определения индивидуальных аренов не заменяют, а дополняют друг друга, как и обобщенные показатели c_{Ar} и c_{УВ}. Определение c_{Ar} важно в токсикологическом (санитарно-гигиеническом) аспекте, а результаты определения c_{УВ} важны в экологическом и технологическом отношениях. Следует отметить, что величина c_{Ar} должна определяться точнее, чем c_{УВ}, поскольку широкая группа “углеводороды” внутренне неоднородна. Это приводит к внутригрупповой селективности аналитических сигналов и соответственно к большим систематическим погрешностям при измерении c_{УВ} [4, 5].

Для оценки техногенного загрязнения водоемов показатель c_{Ar} ранее не использовали, а методики определения этого показателя, насколько нам известно, никто не разрабатывал. Сумму аренов определяют лишь в технических нефтепродуктах, но эти методики (например, [14, 15]) нельзя использовать в анализе сточных вод, где содержания аренов на несколько порядков ниже.

Мы считаем, что определение показателя c_{Ar} в сточных (а также природных) водах должно включать следующие этапы: а) экстракцию аренов и других УВ, б) сорбционную очистку экстракта от полярных компонентов, в) измерение обобщенного сигнала аренов методами газожидкостной хроматографии или УФ-спектрометрии; г) расчет c_{Ar} по предварительно построенной градуировочной зависимости. На первых двух этапах анализ можно проводить так же, как при определении c_{УВ}.

Цель настоящей работы – создание методики экстракционно-хроматографического определения суммарного содержания аренов в сточных водах.

Так как для суммы аренов нормативные значения ПДК не установлены, при разработке соответствующих методик группового анализа следует принимать во внимание ПДК индивидуальных аренов. Для природных вод рыбохозяйственного назначения они установлены на уровне 0.01–0.5 мг/л (табл. 1). Чтобы обеспечить возможность анализа

природных и очищенных сточных вод на этом концентрационном уровне, можно экстрагировать сумму аренов вместе с другими УВ доступным и малотоксичным *n*-гексаном. Без последующего упаривания экстракта этот прием обеспечивает концентрирование УВ в 10–20 раз [12, 16, 17]. *n*-Гексан применяют при хроматографическом определении индивидуальных аренов, так как его пик не накладывается на пики аналитов [11]. Потери аренов в ходе их экстракции *n*-гексаном хорошо воспроизводимы [12]; их можно учесть, применяя для построения градуировочной зависимости многокомпонентные водные растворы с известными значениями c_{Ar} и проводя их через те же операции, что и пробы сточных вод. Традиционное упаривание экстрактов позволяет дополнительно сконцентрировать арены, но ведет к большим и плохо воспроизводимым потерям этих соединений [11], поэтому в ходе данного исследования экстракты не упаривали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные смеси. В качестве основных модельных веществ использовали бензол (Б), толуол (Т), *o*-ксилол (ОК), *m*-ксилол (МК), *n*-ксилол (ПК), кумол (К) и этилбензол (ЭБ). Другие арены C_6 – C_9 применяли лишь в качестве эталонов при опознании пиков на хроматограммах. Растворы индивидуальных аренов готовили по точным навескам реактивов х. ч., доводя объем растворов до 25.0 мл *n*-гексаном. Так же готовили смеси, одновременно содержащие от 3 до 6 аренов. Полученные растворы перед использованием разбавляли *n*-гексаном еще в 10 или 100 раз. Содержания разных аренов (c_i^*) в единичной смеси различались не более чем в 10 раз, а их суммарное содержание (c_{Ar}^*) находилось в диапазоне от 0.5 до 500 мг/л. Этот диапазон соответствует суммарным содержаниям аренов в гексановых экстрактах из сточных вод или из их имитатов. Примеры таких смесей приведены в табл. 2 (№ 1, 2, 5 и 7). Концентрации УВ в гексановых растворах (в том числе в экстрактах) здесь и далее обозначены символами со звездочкой; концентрации УВ в водных растворах и в сточных водах – символами без звездочки. Аналогичным образом готовили смеси, содержащие, кроме аренов, циклоалканы и/или нормальные алканы: циклогексан, гептан, октан, нонан, декан и додекан. Примеры – смеси 3, 4 и 6 в табл. 2. Суммарные содержания неароматических УВ (c_{Alk}^*) без учета растворителя имели тот же порядок величины, что и c_{Ar}^* . Избыток индивидуальных алканов по сравнению с аренами (ближайшими к ним по времени удерживания в хроматографической колонке) не превышал 20 : 1, поскольку

Таблица 2. Состав (мг/л) модельных смесей углеводородов (многокомпонентные растворы аренов и алканов в *n*-гексане)

№ смеси	c_i^*					c_{Alk}^*	c_{Ar}^*	c_{Σ}^*
	Б	Т	МК	ОК	ПК			
1	3.2	3.1	9.1	2.3	3.9	0	21.6	21.6
2	15.3	27.1	9.7	6.9	8.6	0	67.6	67.6
3	41.3	0	0	30.2	0	61.4	71.5	132.9
4	52.3	19.3	0	83.0	7.1	82.9	161.7	244.6
5	58.3	21.0	55.8	24.5	33.4	0	193.0	193.0
6	79.7	70.0	60.0	6.8	15.0	62.7	231.5	294.2
7	87.5	104.7	94.0	82.0	95.0	0	463.2	463.2

большие избытки алканов в реальных пробах маловероятны. Всего было приготовлено и проанализировано более 100 модельных смесей.

Имитаты сточных вод. К 10.0 мл многокомпонентного гексанового раствора с известным суммарным содержанием аренов добавляли 900 мл дистиллированной воды, подкисляли серной кислотой до рН 2.0 [17, 18], тщательно перемешивали и доводили объем до 1000 мл. Для имитации состава очищенных сточных вод полученный раствор в день его использования разбавляли водой еще в 10 раз. Суммарное содержание аренов в многокомпонентных водных растворах (имитатах) находилось в диапазоне 0.05–10 мг/л, что ниже растворимости аренов в воде. Содержание *n*-гексана в имитатах превышало его растворимость в воде, однако при хранении в холодильнике в плотно закрытой посуде имитаты (эмульсии *n*-гексана в воде) устойчивы в течение нескольких дней. Отметим, что сточные воды многих промышленных предприятий также являются не истинными растворами, а углеводородными эмульсиями.

Сточные воды. Пробы очищенных и неочищенных сточных вод (объем 1.5 л) отбирали на промышленных предприятиях разного профиля. Пробоотбор и первичную пробоподготовку осуществляли сотрудники заводских контрольно-аналитических лабораторий в соответствии с нормативными документами по определению показателя “нефтепродукты” [17, 18]. Это позволяло определять c_{Ar} и c_{UV} из одной пробы. При невозможности анализа проб в день отбора, их консервировали и хранили в холодильнике. Было проанализировано 12 проб сточной воды, а также несколько проб речной воды.

Получение и очистка экстрактов. 250 мл сточной воды или ее имитата помещали в делительную воронку емк. 1000 мл, добавляли 10 г хлорида натрия и 25 мл *n*-гексана. Делительную воронку интенсивно встряхивали в течение 5 мин и остав-

ляли на 10 мин для разделения фаз. Отделяли экстракт и переносили его в коническую колбу, куда добавляли 1.25 г сульфата натрия. Повторную обработку пробы *n*-гексаном не проводили, так как степень извлечения индивидуальных аренов не достигает 100% даже после трех повторных экстракций [12]. Через 20 мин обезвоженный экстракт фильтровали через стекловату и переносили в колонку с оксидом алюминия. После пропускания экстракта через колонку ее промывали чистым *n*-гексаном и доводили объем объединенного элюата до 25.0 мл.

Хроматографический анализ. Модельные гексановые растворы и экстракты из имитатов или сточных вод анализировали, используя хроматограф Хромос ГХ-1000 с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Капиллярная колонка ВР-1 (длина 30 м, диаметр 0.25 мм) содержала универсальную неполярную неподвижную фазу (НЖФ) – диметилполисилоксан. Толщина слоя НЖФ – 0.53 мкм. Газ-носитель – водород. Температура испарителя – 250°C, давление газа-носителя – 0.2 кг/см². Как правило, использовали следующий режим: выдержка при 40°C в течение 20 мин, затем линейное повышение температуры колонки до 200°C со скоростью 10 град/мин. Обычно в хроматограф вводили 1.0 мкл модельной смеси или экстракта. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения Chromos; площади всех пиков рассчитывались автоматически. Наличие пиков 11 аренов, перечисленных выше, проверяли с учетом их времен удерживания. Суммируя площади пиков опознанных аренов и вводя поправку на холостой опыт, вычисляли обобщенный аналитический сигнал аренов (S_{Σ}). При использовании ПИД массовые поправочные коэффициенты ($K_{B(i)}$) для аренов очень близки [19]. Так, для бензола коэффициент $K_{B(i)}$ равен 1.000, для толуола – 1.011, для кумола и мезитилена – 1.026. В связи с этим поправки на разную чувствительность ПИД к индивидуальным аренам не вводили. Так как различия молярных поправочных коэффициентов ($K_{M(i)}$) намного выше, рассчитать показатель c_{Ar} , выражая его в моль/л, было бы гораздо сложнее.

Каждую хроматограмму регистрировали трижды. Значения S_{Σ} усредняли, если их различия не превышали 15% от среднего арифметического. Суммарная площадь пиков хорошо воспроизводилась, $s_r < 0.05$. Суммарные содержания аренов в модельных смесях находили по градуировочной зависимости вида $S_{\Sigma} = k^*c_{Ar}^*$, построенной с помощью 10 многокомпонентных гексановых растворов с известными значениями c_{Ar}^* (рис. 1а). Суммарные содержания аренов в имитатах и сточных

водах находили по градуировочной зависимости вида $S_{\Sigma} = kc_{Ar}$, построенной с помощью 15 многокомпонентных водных растворов (имитатов) с известными значениями c_{Ar} (рис. 1б). Содержания отдельных аренов, как и значения c_{Ar}^* , в ходе анализа сточных вод не рассчитывали. Статистическую обработку результатов анализа ($n = 3, P = 0.95$) проводили по традиционному алгоритму, предполагающему нормальное распределение случайных погрешностей. При расчете погрешностей результатом анализа считали среднее арифметическое из значений c_{Ar} , полученных при трехкратном хроматографировании одного и того же экстракта. Правильность результатов анализа сточных вод проверяли, используя метод стандартных добавок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор условий хроматографического разделения смесей углеводородов. Возможны разные подходы к хроматографическому определению аренов в присутствии других УВ. В анализе бензинов обычно применяют высокоселективные НЖФ [14]. В этом случае выход аренов из колонки задерживается, и их пики оказываются в той области хроматограммы, где нет пиков алканов и циклоалканов. Это повышает надежность опознания аренов и точность их количественного определения. Однако механически переносить методики анализа бензинов в гидрохимический анализ не следует: при хроматографировании экстрактов из сточных вод в “ароматическую” область хроматограммы могут попасть пики тяжелых алканов, которых в бензинах нет.

При определении индивидуальных аренов в водах часто проводят предварительное фракционирование углеводородных смесей (см. обзор [20]). Арены отделяют от других групп УВ, применяя тонкослойную или колоночную жидкостную хроматографию. Эти методики требуют больших затрат времени и труда, причем в ходе фракционирования углеводородных смесей возможны значительные потери аренов.

Наш подход к хроматографическому определению суммы аренов в водах не предполагает ни фракционирования углеводородных смесей, присутствующих в очищенном экстракте, ни применения высокоселективных НЖФ. Предварительные опыты на модельных смесях показали, что исключить наложения пиков алканов и циклоалканов на пики аренов C_6 – C_9 можно, если оптимизировать режим разделения смеси УВ в капиллярной колонке, содержащей неселективную НЖФ (диметилполисилоксан) [21]. В ходе экспериментов варьировали давление газа-носителя, объем вводимого в хроматограф гексанового раствора (экстракта) и режим программирования

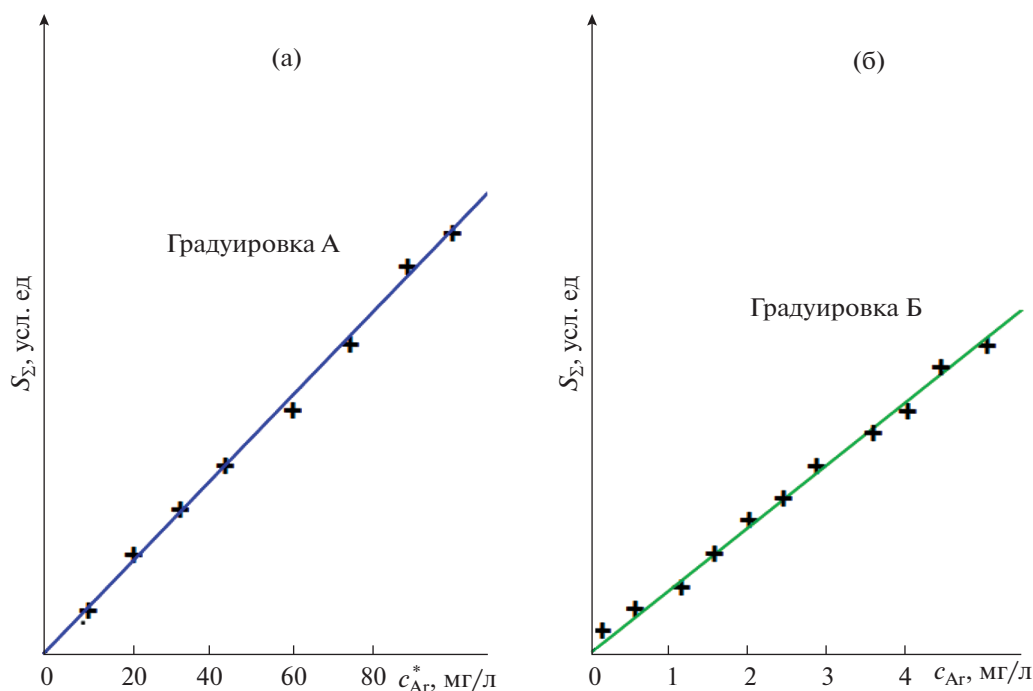


Рис. 1. Градуировочные зависимости для хроматографического определения суммарного содержания аромов в модельных смесях (а) и в сточных водах (б).

температуры. В ходе оптимизации добивались увеличения коэффициентов разрешения (K_p) всех соседних хроматографических пиков. В частности, значения K_p контролировали для пар *n*-гексан–бензол, *n*-гептан–толуол, *m*-ксилол–*n*-ксилол, *n*-октан–*n*-ксилол и др. Отметим, что, используя неселективные колонки с диметилполисилоксаном, можно добиться полного разделения еще более сложных смесей (от C_8 до C_{40}) [17]. Имеет значение и выбор газа-носителя. Лучшие значения K_p получены нами при использовании водорода, что соответствует рекомендациям [11]. Другие преимущества водорода: увеличение линейной скорости потока, что ускоряет анализ; разделение УВ при более низких температурах; увеличение срока службы колонки. Разумеется, при определении c_{Ar} можно применять и другие газы-носители.

Методика хроматографического разделения углеводородных смесей описана выше. При ее использовании коэффициенты разрешения соседних пиков превышали 1.5 даже в тех случаях, когда алкан (или циклоалкан) вводили в 20-кратном избытке по сравнению с аромом. Искажения и наложения хроматографических пиков не были выявлены и на хроматограммах очищенных экстрактов. При этом пики аромов были симметричны, а фон практически отсутствовал.

Результаты анализа модельных смесей. При использовании описанной выше методики площади пиков были прямо пропорциональны абсо-

лютным содержаниям аромов, а пределы обнаружения аромов – ниже 0.1 мг/л. Погрешности определения суммарного содержания аромов (δc , %) с помощью градуировки А не превышали 10 отн. % (по модулю) даже в присутствии избытка неароматических УВ; нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) \approx 1 мг/л.

Результаты анализа имитатов. Анализ водных растворов с известными значениями c_{Ar} с помощью градуировки А приводил к прецизионным, но заниженным на 40–50% результатам (табл. 3), что объясняется потерями аромов в ходе их экстракционного концентрирования и сорбционной очистки экстракта. Исключение этих потерь требует усложнения методики и увеличения продолжительности анализа [12], что мы считаем неприемлемым. Поскольку значения δc хорошо воспроизводятся, т.е. имеют преимущественно систематический характер, их можно уменьшить, рассчитывая суммарное содержание аромов по градуировке Б, построенной с помощью водных растворов с известными суммарными содержаниями аромов. Эти растворы проводили через те же операции экстракционного концентрирования и сорбционной очистки, что и анализируемые пробы. Весьма важно, что, несмотря на разный качественный состав градуировочных растворов, градуировка Б оказалась прямолинейной (коэффициенты линейной корреляции для обеих градуировок превышают 0.99). Это означает, что использование градуировки, построенной с

Таблица 3. Результаты экстракционно-хроматографического анализа водных растворов с известным суммарным содержанием аренов по градуировкам А и Б

№ раствора	Введено, c_{Ar} , мг/л	Результат анализа, c_{Ar} , мг/л		Погрешность, δc , отн. %	
		А	Б	А	Б
1	0.30	0.20 ± 0.12	0.35 ± 0.04	-33	17
2	5.2	3.1 ± 0.7	4.9 ± 0.4	-40	-5.8
3	23.6	9.8 ± 1.7	22.8 ± 1.0	-58	-3.4
4	39.8	21.0 ± 1.3	44.2 ± 2.3	-47	11
5	52.5	29.7 ± 1.6	54.2 ± 0.4	-43	3.2
6	62.2	35 ± 3	63.1 ± 1.7	-44	1.5

Таблица 4. Проверка правильности результатов (мг/л) анализа сточных вод по методу добавок

№ пробы	Найдено без добавки c_{Σ}	Введено	Найдено с добавкой	Найдено в добавке	Погрешность, δc , отн. %
4-1	1.98 ± 0.23	0.49	2.42 ± 0.18	0.44 ± 0.10	-10.2
4-2	1.22 ± 0.19	0.50	1.79 ± 0.12	0.56 ± 0.12	12.0

помощью разных смесей аренов, позволяет устранить влияние различий в степени извлечения индивидуальных аренов. Как видно из табл. 3, с помощью градуировки Б получили не менее прецизионные, но значительно более правильные результаты анализа, чем с помощью градуировки А. Значения δc не превышали 12 отн. %, кроме растворов, содержащих арены на уровне их ПДК ($c_{Ar} < 0.5$ мг/л), в этих случаях погрешности достигали 20 отн. %.

Описанный выше способ снижения погрешностей нельзя считать абсолютно новым, он отвечает общеметрологическому принципу релятивизации систематических погрешностей [22]. С другой стороны, построение градуировок с помощью многокомпонентных растворов разного качественного состава также способствует снижению систематических погрешностей (принцип рандомизации). Такой способ построения градуировочных зависимостей ранее не применялся [23]; он особенно важен в тех случаях, когда потери при экстракции и/или коэффициенты чувствительности детектора для разных аренов существенно различаются.

Результаты анализа сточных вод. Градуировку Б в дальнейшем использовали для анализа сточных и сильно загрязненных природных вод. С учетом экстракционного концентрирования аренов, их количественное определение в водах возможно, начиная с $c_{Ar} \approx 0.1$ мг/л. Для сильно загрязненных вод относительное стандартное отклонение s_r ниже 0.10. Для слабо загрязненных вод ($c_{Ar} < 0.5$ мг/л) s_r не превышает 0.20.

Проверить правильность результатов анализа сточных вод при определении c_{Ar} довольно труд-

но: стандартные образцы водных растворов с аттестованным содержанием аренов не выпускаются. Нет и стандартных методик определения показателя c_{Ar} . В связи с этим для проверки правильности результатов анализа использовали способ добавок (табл. 4). В качестве добавок вводили многокомпонентные водные растворы с известным c_{Ar} . Оказалось, что суммарное содержание аренов в добавке определяется с погрешностью, не превышающей 15 отн. % (по модулю).

Результаты анализа разных сточных вод приведены в табл. 5. Как и следовало ожидать, особенно много аренов оказалось в сточных водах нефтеперерабатывающего предприятия (даже очищенных). Для очищенных сточных вод других предприятий значения c_{Ar} несколько ниже, но и они превышают ПДК_p индивидуальных аренов. Найденные значения c_{Ar} являлись величинами того же порядка, что и определенные в заводских лабораториях значения $c_{УВ}$. В данной работе значения $c_{УВ}$ не приводятся, так как эта информация имеет закрытый характер. Однако из совокупности полученных нами данных можно сделать вывод, что относительные содержания аренов в общей массе УВ, присутствующих в разных сточных водах, существенно различаются. Это может быть связано не только с разным составом сточных вод, но и с применением на разных предприятиях разных методик оценки $c_{УВ}$. В этой области нужны дополнительные исследования.

Суммарные содержания аренов в сточных водах, отобранных в одном месте, но в разное время (с интервалом в несколько месяцев), были довольно близки. Как видно из табл. 5, разработан-

Таблица 5. Результаты анализа сточных вод

№ пробы	Тип сточной воды	Производство	Период пробоотбора	Результат анализа, c_{Ar} мг/л
1-1	Неочищенная	Машиностроение	Весна 2017	2.4 ± 0.3
1-2	Неочищенная	Машиностроение	Осень 2017	2.7 ± 0.4
1-3	Очищенная	Машиностроение	Осень 2018	0.5 ± 0.2
2-1	Очищенная	Нефтепереработка	Весна 2017	3.6 ± 0.3
2-2	Очищенная	Нефтепереработка	Весна 2017	3.6 ± 0.1
2-3	Очищенная	Нефтепереработка	Осень 2017	2.4 ± 0.2
2-4	Очищенная	Нефтепереработка	Зима 2018	2.7 ± 0.2
3-1	Неочищенная	Энергетика	Лето 2018	0.8 ± 0.2
3-2	Очищенная	Энергетика	Лето 2018	0.12 ± 0.02
3-3	Очищенная	Энергетика	Лето 2018	0.10 ± 0.04
4-1	Неочищенная	Машиностроение	Весна 2017	2.0 ± 0.2
4-2	Неочищенная	Машиностроение	Весна 2017	1.2 ± 0.2

ная методика позволяет анализировать как очищенные, так и неочищенные сточные воды, что важно для оценки эффективности очистки. Сопоставление значений c_{Ar} для очищенных и неочищенных вод показывает, что эффект очистки сточных вод от аренов статистически достоверен.

Заключение. Систематический контроль техногенного загрязнения водоемов аренами в настоящее время не проводится. Мы полагаем, что такой контроль необходим и является важной задачей природоохранных организаций, а представленная в данной статье методика определения суммарного содержания аренов C_6 – C_9 может способствовать решению этой задачи. Следует указать на ряд методических проблем, связанных с разработкой и применением новой методики.

1. При разработке методики определения c_{Ar} мы не учитывали солевой фон и другие особенности анализируемой воды. Такой подход характерен для всех методик определения УВ, включающих экстракцию [1–3, 11, 16, 24]. Дело в том, что степень экстракционного извлечения УВ (в том числе аренов) очень слабо зависит от состава водной матрицы, включая природу и содержание высаливателей [12]. Разработанная методика пригодна для анализа любых сточных вод с суммарным содержанием аренов C_6 – C_9 от 0.1 до 500 мг/л. Сильно загрязненные сточные воды требуют предварительного разбавления пробы в 10 раз дистиллированной водой.

2. Анализ единичной пробы по разработанной методике занимает 2 ч (без учета времени на построение градуировки типа Б). Измерение светопоглощения экстракта в УФ-области вместо его хроматографирования позволяет сократить продолжительность анализа [25]. Методика экстракционно-спектрометрического определения c_{Ar} в

водах будет изложена в нашем следующем сообщении.

3. Использовать описанную выше методику для анализа природных вод удастся только в случае их сильного загрязнения нефтью или техническими нефтепродуктами. Для слабо загрязненных природных вод найденные по предложенной методике значения c_{Ar} оказались ниже НГОС. Для надежного определения суммы аренов в природных водах необходимо снизить НГОС еще на 1–2 порядка. Перспективными представляются следующие приемы: увеличение объема экстракта, вводимого в хроматограф; использование более чувствительных детекторов; переход к более эффективным способам концентрирования. В частности, одним из способов снижения НГОС является замена экстракционного выделения аренов применением метода анализа равновесного пара (АРП). Этот способ успешно применяют при определении индивидуальных летучих аренов даже в тех случаях, когда их содержание в воде ниже ПДК [7]. Еще более перспективным способом выделения аренов и других УВ является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ) [26, 27] с последующим хромато-масс-спектрометрическим анализом полученной смеси. Примером может быть раздельное определение бензола, толуола, этилбензола и ксилолов в речной воде на уровне 0.001 мг/л [28]. Отметим, что для определения суммарного содержания аренов в природных водах ни метод АРП, ни метод ТФМЭ ранее не применяли.

4. Организация контроля загрязненности водоемов по показателю “суммарное содержание аренов” требует дополнительных исследований. Следует проверить полноту отделения неуглеводородных ЛОС в ходе сорбционной очистки гексановых экстрактов и возможность наложения хроматографических пиков неотделенных ЛОС

на пики аренов C_6 – C_9 . Необходимо выявить источники загрязнения водоемов аренами (они могут не совпадать с источниками поступления других УВ) и изучить динамику изменения c_{Ar} после попадания аренов в водоемы. Эти исследования необходимы для обоснования и последующего утверждения предельно допустимых значений показателя c_{Ar} применительно к водам разного типа. Важно также сравнить информативность показателя c_{Ar} с другими показателями, характеризующими техногенное загрязнение водоемов нефтепродуктами [2, 29].

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-550479). Авторы благодарят д. х. н. С.Н. Яшкина, д. х. н. И.В. Власову и к. х. н. Т.В. Антонову за ценные замечания, а студентов А.В. Мамонтову и К.И. Исаева за участие в выполнении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Леоненко И.И., Антонович В.П., Андрианов А.М., Безлуцкая И.В., Цымбалюк К.К. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды // Методы и объекты хим. анализа. 2010. Т. 5. № 2. С. 58.
2. Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series. V. 1 / Ed. Weisman W. Amherst, Mass, USA: Amherst Sci. Publ., 1998. 98 p.
3. ASTM D7678–11. Standard test method for total petroleum hydrocarbons (TPH) in water and wastewater with solvent extraction using mid-IR laser spectroscopy. <http://www.astm.org/Standards/D7678.htm> (03.04.2020 г.)
4. Кленкин А.А., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Некоторые методические особенности определения уровня нефтяного загрязнения водных экосистем // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 2. С. 31.
5. Вершинин В.И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний одготипных соединений в виде интегральных показателей // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 816. (Vershinin V.I. Group formation and choice of standard substances in the determination of total concentrations of similar compounds as total indices // J. Analyt. Chem. 2017. V. 72. № 9. P. 947.)
6. Друзов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктах. СПб: Анатолия, 2000. 250 с.
7. РД.52.24.473–2012. Массовая концентрация летучих ароматических углеводородов в водах. Методика измерений газохроматографическим методом с использованием анализа равновесного пара. Ростов-на-Дону: ООО Вираж, 2012. 30 с.
8. Adeniji A.O., Okoh O.O., Okoh A.I. Analytical methods for polycyclic aromatic hydro-carbons and global trend of distribution in water and sediment / Recent Insights in Petroleum Science and Engineering / Ed. El-Sayed Abdul-Raouf. M., 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71163> (03.04.2020 г.).
9. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1971. С. 79.
10. Ming Yang. Measurement of oil in produced water / Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies / Eds. Lee K., Neff J. N.Y.: Springer, 2011. P. 61.
11. Desideri P.G., Lepri L., Heimler D., Oianessi S., Checchini L. Concentration, separation and determination of hydrocarbons in sea water // J. Chromatogr. 1984. V. 284. № 10. P. 167.
12. Антонова Т.В., Усова С.В. Потери моноциклических ароматических углеводородов при экстракционном извлечении из водной фазы // Аналитика и контроль. 2017. № 4. С. 307.
13. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения Приказ Минсельхоза РФ № 552 от 13.12.2016. М., 2017. 153 с.
14. ГОСТ 29040-91. Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов. М.: Издательство стандартов, 1992. 8 с.
15. Mohammed A., Hankish K. Determination of aromatic hydrocarbons in petroleum fractions by infrared spectroscopy // Analyst. 1985. V. 110. № 12. P. 1477.
16. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Хроматографическое определение нефтепродуктов в природных и минеральных водах // Химия и технология воды. 2005. Т. 27. № 2. С. 163.
17. ГОСТ 31953-2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.
18. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов / Контроль качества воды. Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2010. 15 с.
19. Руководство по газовой хроматографии. В 2-х ч. / Под ред. Лейбница Э., Штруппе Х.Г. М.: Мир, 1988. Ч. 2. 510 с.
20. Холова А.Р., Вожаева М.Ю., Кантор Л.И., Мельницкий И.А., Труханова Н.В., Кантор Е.А. Обзор хроматографических методов анализа, используемых для определения (контроля) нефтепродуктов в воде // Вода: химия и экология. 2011. № 10. С. 34.
21. Усова С.В., Вершинин В.И., Мамонтова А.В. Хроматографическое определение суммарного содержания ароматических углеводородов: анализ модельных смесей // Вестник Омского университета. 2017. № 1. С. 59.
22. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2017. С. 29.
23. Усова С.В., Вершинин В.И., Мамонтова А.В. Способ определения суммарного содержания моноциклических ароматических углеводородов в водах. Патент РФ № 2669405. Заявка 2017109544/15 от 21.03.2017; опублик. 11.10.2018.
24. Vershinin V.I., Petrov S.V. The estimation of total petroleum hydrocarbons in waste waters by multiwave IR spectrometry with multivariate calibrations // Talanta.

2016. V. 148. P. 163. <http://dx.doi.org/0039-9140>
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.076>
25. Бурюкина П.А., Власова И.В., Миргалеева Р.Р. Оценка суммарного содержания аренов в технических водах методом спектрофотометрии в сочетании с алгоритмом множественной линейной регрессии // Вестник Омского университета. 2016. № 3. С. 54.
26. Зайцев В.Н., Зуй М.Ф. Твердофазное микроэкстракционное концентрирование // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 8. С. 787. (Zaitsev V.N., Zui M.F. Preconcentration by solid-phase microextraction // J. Analyt. Chem. 2014. V. 69. № 9. P. 715.)
27. Федотов П.С., Малофеева Г.И., Савонина Е.Ю., Спиваков Б.Я. Твердофазная экстракция органических веществ: нетрадиционные методы и подходы // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 3. С. 163. (Fedotov P.S., Malofeeva G.I., Savonina E.Y., Spivakov B.Y. Solid-phase extraction of organic substances: Unconventional methods and approaches // J. Analyt. Chem. 2019. V. 74. № 3. P. 205.)
28. Bianchin J.N., Nardini G., Merib J., Dias A.N., Martendal E., Carasek E. Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry procedure // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1233. P. 22.
29. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.