

УДК 543.39+543.272.75

УФ-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АРЕНОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

© 2021 г. Т. В. Антонова^а, В. И. Вершинин^{а, *}, И. В. Власова^а

^аОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского
просп. Мира, 55а, Омск, 644077 Россия

*e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 19.02.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2021 г.

Предложены два способа оценки суммарного содержания (c_{Ar}) наиболее токсичных углеводородов (аренов) в сточных водах. Методики включают экстракцию нефтепродуктов *n*-гексаном, сорбционную очистку экстракта от фенолов и измерение светопоглощения аренов в УФ-области. Отделять алканы и циклоалканы не требуется. Первый способ позволяет быстро оценить c_{Ar} в пересчете на стандартное вещество $X_{\text{ст}}$ (*о*- или *м*-ксилол), например, с целью скрининга. Оптическую плотность измеряют при 250 нм, что уменьшает влияние внутригрупповой селективности и оставшихся в экстракте фенолов. Суммарные содержания аренов в *n*-гексановых растворах оцениваются этим способом довольно точно (погрешность $\delta c < 7\%$ при $s_r < 0.05$). Однако анализ водных растворов (имитатов сточных вод) в интервале c_{Ar} от 0.1 до 50 мг/л приводит к $\delta c > 50\%$. Результаты оценки c_{Ar} в имитатах и сточных водах оказываются заниженными, что в основном связано с потерями аренов в ходе пробоподготовки. Реализуя второй (более точный) способ, измеряют оптические плотности экстракта в области 240–280 нм при семи длинах волн. Величину c_{Ar} находят методом множественной линейной регрессии без пересчета на $X_{\text{ст}}$. Многомерные градуировки строят, используя экстракты из 25 имитатов (обучающая выборка) и проводя их через все операции пробоподготовки, что снижает влияние потерь. При $c_{\text{Ar}} > 1$ мг/л погрешность анализа имитатов из тест-выборки не выше 20% при $s_r < 0.12$. Продолжительность анализа – 1 ч. Методика проверена в анализе сточных вод предприятий разного профиля. Полученные результаты согласуются с результатами хроматографического анализа тех же проб.

Ключевые слова: анализ сточных вод, ароматические углеводороды (арены), суммарное содержание аренов, интегральные показатели, экстракция, УФ-спектрометрия, многомерные градуировки, экологический мониторинг.

DOI: 10.31857/S0044450221070045

Техногенное загрязнение водоемов нефтепродуктами контролируют, определяя суммарное содержание углеводородов (УВ) без учета их токсичности [1]. Специалисты рекомендуют дополнительно определять наиболее токсичные УВ – арены, преимущественно арены C_6 – C_9 [2, 3]. Для этого после извлечения нефтепродуктов экстракт очищают от полярных соединений, фракционируют, упаривают и хроматографируют. Применяя пламенно-ионизационный детектор, арены C_6 – C_9 определяют на уровне их ПДК (порядка 0.1 мг/л) [4]. Кроме обычной экстракции, применяют твердофазную микроэкстракцию [5] или анализируют равновесный пар [6]. К сожалению, из-за потерь в ходе пробоподготовки, а также из-за длительности и трудоемкости методик индивидуальные арены в ходе экологического мониторинга определяют очень редко. Так как разные арены

имеют довольно близкие значения ПДК и сходные химико-аналитические свойства, можно контролировать их суммарное содержание (c_{Ar}), что упрощает и ускоряет анализ. Примером может быть методика экстракционно-хроматографического анализа сточных вод в диапазоне c_{Ar} от 0.1 до 100 мг/л [7]. Результаты хорошо воспроизводимы ($s_r < 0.10$). Потери аренов в ходе пробоподготовки учитываются при построении градуировочной зависимости. Вследствие этого погрешность (δc , отн. %) не превышает 15%. Однако случайное совпадение времен удерживания аренов и других УВ (алканов, циклоалканов) может привести к намного большим значениям δc .

Мы предлагаем определять c_{Ar} экстракционно-спектрометрическим методом. В этом случае алканы и циклоалканы не мешают, так как они, в отличие от аренов, не поглощают свет в ближней

Таблица 1. Состав некоторых имитатов (градуировочных водных растворов) для экстракционно-спектрометрического определения аренов

№ смеси	Концентрация арена, мг/л					C_{Ag} мг/л
	Б	ТЛ	ОК	МК	ЭБ	
1	—	0.05	0.24	—	0.16	0.45
2	0.91	0.84	0.21	—	—	1.96
3	0.43	0.44	0.90	0.46	0.47	2.70
4	—	—	2.61	1.94	—	4.55
5	2.01	2.92	1.45	0.56	4.21	11.2
6	—	7.81	7.49	4.64	2.44	22.4
7	8.21	7.67	13.37	5.01	8.52	42.8

УФ-области. Прямое измерение обобщенного сигнала аренов исключает идентификационные ошибки и вызванные ими погрешности количественного анализа. Кроме того, УФ-спектрометрия — более экспрессный, прецизионный и простой метод, хотя и уступающий газожидкостной хроматографии (ГЖХ) по чувствительности и селективности. УФ-спектрометрию с успехом используют в групповом анализе технических нефтепродуктов. Ее пытались применять и для определения содержания нефтепродуктов в водах [8], но результаты оказались очень неточными [9]. Для определения суммы аренов в водах УФ-спектрометрию ранее не применяли; публикации в этой области нам неизвестны, за исключением небольшой статьи [10].

Удельные коэффициенты светопоглощения разных аренов при одной и той же длине волны (K , л/(мг см)) различаются, в отличие от коэффициентов чувствительности при их пламенно-ионизационном детектировании. Это затрудняет прямой расчет C_{Ag} , но суммарное содержание аренов можно оценить в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$. Соответствующий интегральный показатель C_{Ag} будет аналогичен углеводородному или фенольному индексам [11]. Естественно, неполнота экстракционного извлечения аренов и внутригрупповая селективность сигналов приведут к некоторой неопределенности нового показателя (“аренового индекса”), т.е. к непредсказуемым отличиям C_{Ag} от C_{Ag} . Однако способы снижения неопределенности интегральных показателей известны: в спектрометрии либо оптимизируют аналитическую длину волны (АДВ) и природу стандарта [12], либо переходят к многоволновым измерениям и многомерным градуировкам [13].

Мы считаем, что оценка C_{Ag} должна включать следующие этапы: а) экстракцию нефтепродуктов из исследуемой воды, б) сорбционную очистку экстракта от полярных компонентов, в) измерение светопоглощения очищенного экстракта в

УФ-области; г) расчет C_{Ag} по предварительно построенной одномерной или многомерной градуировочной зависимости. На первых двух этапах анализ можно проводить так же, как и при определении показателя “нефтепродукты”.

Цель данной работы — проверка возможности точной оценки суммарного содержания аренов в водах экстракционно-спектрометрическим методом; разработка и проверка соответствующей методики анализа сточных вод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельными веществами служили арены группы C_6 – C_9 : бензол (Б), толуол (ТЛ), *o*-ксилол (ОК), *m*-ксилол (МК), *p*-ксилол (ПК), этилбензол (ЭБ) и кумол (КМ). Многокомпонентные растворы аренов в *n*-гексане готовили по точным навескам реактивов х. ч., как описано в статье [7]. Суммарные концентрации аренов в модельных растворах (“смесях”) составляли от 40 до 1500 мг/л, массовые соотношения разных аренов в смеси не превышали 10 : 1. Всего было получено и проанализировано более 30 таких смесей. Их использовали для приготовления имитатов сточных вод, т.е. водных растворов с известными значениями C_{Ag} . Для этого к точно измеренному объему (обычно 10.0 мл) ареносодержащего модельного раствора добавляли дистиллированную воду, серную кислоту или щелочь до желаемого значения pH, тщательно перемешивали и доводили до 1000 мл дистиллированной водой. Суммарные концентрации аренов в имитатах находились в диапазоне 0.1–50 мг/л, что примерно соответствует составу очищенных сточных вод и не превышает равновесную растворимость аренов C_6 – C_9 в воде. Примеры имитатов показаны в табл. 1. Некоторые имитаты готовили из водорастворимых государственных стандартных образцов (ГСО) с известным суммарным содержанием УВ и приблизительно известной долей аренов; примером может быть ГСО 7117-94. В другие имитаты к аренам добавляли известные количества фенолов (собственно фенол, *p*-крезол, *o*-крезол). Имитаты применяли: а) для оценки степени извлечения аренов и степени очистки экстракта от фенолов; б) в качестве градуировочных растворов при построении многомерных градуировок; в) для проверки правильности разработанных методик. Обучающая выборка включала 25 имитатов, тест-выборка — 10 других имитатов.

Пробы сточных вод (1.0 л) отбирали на предприятиях разного профиля сотрудники заводских контрольно-аналитических лабораторий, руководствуясь стандартными рекомендациями по определению показателя “нефтепродукты”. Сильно загрязненные пробы перед анализом разбавляли дистиллированной водой. Отобранные пробы

анализировали трижды (по возможности в день пробоотбора). И пробы, и имитаты хранили на холоду не более трех суток. В ходе анализа сумму аренов, содержащихся в 250 мл имитата или исследуемой воды, экстрагировали 25 мл *n*-гексана в присутствии высаливателя (NaCl). Время контакта фаз — 5 мин. Для очистки от полярных соединений обезвоженный экстракт пропускали через колонку с Al_2O_3 . Объем очищенного экстракта доводили *n*-гексаном до 25.0 мл, далее экстракт не фракционировали и не упаривали. Методика экстракции детально описана в предыдущем сообщении [7], а методика сорбционной очистки экстрактов — в стандарте [14]. Спектры поглощения модельных растворов и экстрактов регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-2000, применяя кварцевые кюветы ($l = 10.0$ мм). Спектры снимали против *n*-гексана. Чистоту растворителя контролировали, измеряя его оптическую плотность при 220 нм против пустой кюветы. Значимость отклонений от аддитивности светопоглощения (ΔA) проверяли по методике [15], используя 3 σ -критерий.

Применяя метод *одноволновой* УФ-спектрометрии, измеряли оптическую плотность экстрактов при выбранной АДВ (обычно при 250 нм). Суммарное содержание аренов в экстракте в пересчете на $X_{\text{ст}}$ находили с помощью заранее построенного по растворам $X_{\text{ст}}$ прямолинейного градуировочного графика. Конечный результат анализа ($C_{\text{Аг}}$) вычисляли с учетом объемов пробы и экстракта.

Анализируя имитаты и сточные воды методом *многоволновой* УФ-спектрометрии, использовали метод множественной линейной регрессии в варианте не прямой градуировки (МЛР-2). Обычно оптические измерения проводили при семи АДВ (например, при 243, 250, 260, 265, 270, 275 и 280 нм). В некоторых случаях автоматически измеряли оптическую плотность экстракта с шагом в 1 или 0.2 нм. Для построения многомерных градуировок и расчета результатов анализа применяли программы Excel [13] и Optic-MLR [16]. Градуировку А строили по данным о светопоглощении 10 гексановых растворов с известными значениями $c_{\text{Аг}}$. Градуировку Б строили по данным о светопоглощении 25 экстрактов из имитатов, прошедших все стадии пробоподготовки. В обоих случаях решали методом наименьших квадратов (МНК) переопределенную систему линейных уравнений вида

$$c_i = \sum_j k_j A_{ij}, \quad (1)$$

где c_i — выраженное в мг/л суммарное содержание аренов в *i*-ом модельном растворе (градуировка А) или в *i*-ом имитате (градуировка Б); A_{ij} — оптическая плотность *i*-го модельного раствора или экстракта из *i*-го имитата при *j*-ой АДВ; k_j — *j*-й

регрессионный коэффициент (в мг/л). Подставляя в формулу (1) найденные методом МНК оценки коэффициентов, получали искомые градуировки. Анализируя очередную пробу, в полученную градуировку подставляли оптические плотности фотометрируемого раствора при выбранных АДВ. По градуировке А находили содержание аренов в экстракте, а затем пересчитывали его на исходную пробу. По градуировке Б сразу находили содержание аренов в исследуемой воде, не вычисляя содержание аренов в экстракте. Статистическую обработку данных вели по традиционному алгоритму Стьюдента ($n = 3$, $P = 0.95$). Погрешности анализа имитатов (δc , отн. %) рассчитывали по формуле:

$$\delta c = 100 \times (C_{\text{Аг}} - c_{\text{Аг}}) / c_{\text{Аг}}. \quad (2)$$

Для проверки правильности результатов анализа сточных вод применяли метод стандартных добавок (введено—найдено). В качестве добавок использовали смеси аренов. Некоторые пробы дополнительно анализировали экстракционно-хроматографическим методом [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одноволновая спектрометрия: выбор аналитической длины волны. Выбирая условия спектрометрической оценки $c_{\text{Аг}}$, следует учесть несколько факторов: чувствительность и прецизионность измерений при разных АДВ, выполнение закона Бугера—Ламберта—Бера, внутригрупповую и межгрупповую селективность сигналов, аддитивность светопоглощения смесей. Сильнее всего арены поглощают в области 180–220 нм, но результаты соответствующих измерений недостаточно воспроизводимы и плохо подчиняются закону Бугера—Ламберта—Бера. При $\lambda > 280$ нм некоторые моноциклические арены (например, бензол) не поглощают УФ-излучение, что исключает возможность точной оценки $c_{\text{Аг}}$. Для такой оценки следует использовать область 240–280 нм, где хорошо поглощают свет все арены, градуировочные графики прямолинейны ($r > 0.99$), результаты измерений оптической плотности характеризуются хорошей сходимостью ($s_r < 0.02$) и приблизительно аддитивны ($\Delta A < 3s$). К сожалению, чувствительность определения моноциклических аренов в области длин волн 240–280 нм невелика [17], причем при любой фиксированной АДВ удельные коэффициенты поглощения разных аренов различаются (рис. 1). Это приводит к образованию “веера градуировок” (рис. 2). Внутригрупповую селективность сигналов характеризовали безразмерным параметром T , как принято при изучении интегральных показателей [18]:

$$T = K_{\text{max}} / K_{\text{min}}. \quad (3)$$

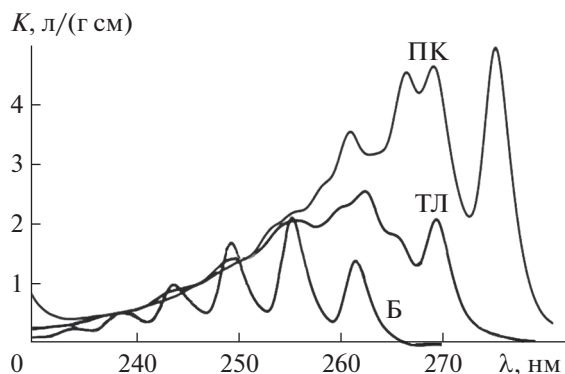


Рис. 1. УФ-спектры поглощения гексановых растворов бензола, толуола и *n*-ксилола.

В формуле (3) символами $K_{\max}$ и $K_{\min}$ обозначены максимальное и минимальное значения удельных коэффициентов светопоглощения индивидуальных аренов при фиксированной АДВ. Параметр T зависит от выбора АДВ. Так, для набора исследованных нами аренов при 263 нм $T \approx 4$, а при 254 нм $T \approx 2$. Внутригрупповая селективность оказалась минимальной при $\lambda = 250$ нм ($T \approx 1.5$). Пределы обнаружения разных аренов в модельных растворах при этой АДВ довольно близки и составляют 1–2 мг/л. Следовательно, при 10-кратном концентрировании аренов их пределы обнаружения в воде примерно соответствуют значениям ПДК, а нижние границы определяемых содержаний (НГОС) близки к 0.5 мг/л. Для сравнения укажем, что при определении аренов по методике [7] значения НГОС в пять раз ниже. Тем не менее

чувствительность УФ-спектрометрии достаточно для определения аренов в очищенных сточных водах многих промышленных предприятий.

Дополнительным преимуществом выбранной АДВ является уменьшение влияния фенолов, часто сопутствующих аренам в сточных водах и не полностью отделяемых в ходе сорбционной очистки экстракта. Известно, что светопоглощение фенолов в неводных растворах максимально при 210–230 и 270–280 нм, тогда как в области 240–250 нм оно существенно ниже [19]. Проверка подтвердила, что при 250 нм смеси фенолов поглощают УФ-излучение слабее, чем смеси моноциклических аренов. Следует отметить, что при этой АДВ сильно поглощают тяжелые арены (например, нафталин и фенантрен) [17].

Выбор стандартного вещества. Для правильной спектрометрической оценки суммарного содержания однотипных аналитов в пересчете на $X_{\text{ст}}$ необходимо, чтобы удельный коэффициент поглощения стандартного вещества ($K_{\text{ст}}$) отвечал условию:

$$K_{\max} > K_{\text{ст}} > K_{\min}. \quad (4)$$

Условию (4) отвечает множество веществ. Выбор лучшего стандарта облегчается, если концентрации всех аналитов искомой группы – величины одного порядка, а коэффициенты чувствительности для каждого аналита известны [12]. В этом случае для подбора оптимального стандарта пригодно эмпирическое соотношение:

$$K_{\text{ст}} \approx (K_{\max} + K_{\min})/2. \quad (5)$$

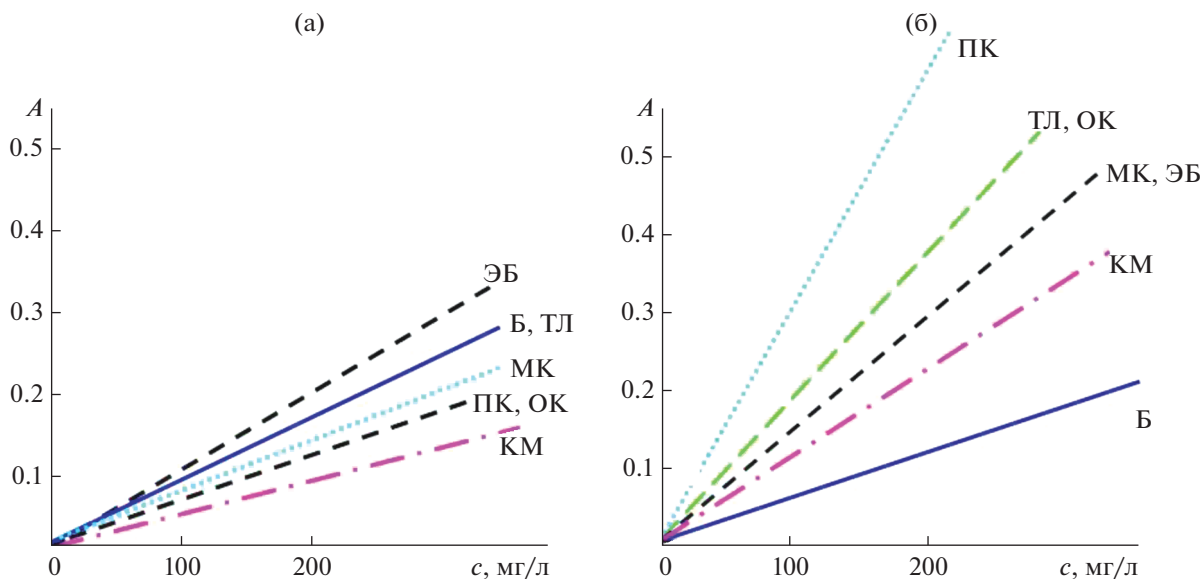


Рис. 2. Градуировочные графики для определения индивидуальных аренов в гексановых растворах при 254 нм (а) и при 263 нм (б).

Таблица 2. Результаты и погрешности определения суммарного содержания аренов в модельных смесях (многокомпонентных гексановых растворах) в пересчете на разные $X_{ст}$

Номер смеси	c_{Ag} , мг/л	C_{Ag} в пересчете на $X_{ст}$, мг/л			δc , отн. %		
		ТЛ	ОК	МК	ТЛ	ОК	МК
1	45	36	47	48	–20.0	4.4	6.7
2	196	171	193	199	–12.8	–1.5	1.5
3	270	231	270	283	–14.4	0.0	4.8
4	455	425	438	458	–6.6	–3.7	–0.7
5	1120	1010	1090	1167	–9.8	–2.7	4.2

Примечание: метод одноволновой спектрометрии, $\lambda = 250$ нм, $c_{ф} = 0$.

Подстановка найденных при 250 нм значений K_{max} и K_{min} в формулу (5) приводит к выводу, что лучшие оценки c_{Ag} должны получаться в пересчете на *о*- или *м*-ксилол. При 250 нм эти арены определяются со средней и приблизительно одинаковой чувствительностью. Использование других стандартов должно приводить к систематически завышенным или систематически заниженным оценкам c_{Ag} , что и было подтверждено экспериментально. Результаты анализа одних и тех же модельных растворов, выраженные в пересчете на разные $X_{ст}$, приведены в табл. 2. Все результаты характеризуются хорошей сходимостью ($s_r < 0.05$). Если суммарное содержание аренов в гексановых растворах выражено в пересчете на *о*-ксилол или *м*-ксилол, то $\delta c < 7$ отн. % (по модулю). При неудачном выборе $X_{ст}$ погрешности намного выше. Так, при использовании толуола погрешности отрицательны и достигают 20 отн. %, при использовании кумола – погрешности положительны и достигают 40 отн. %.

Одноволновая спектрометрия в анализе имитатов. Переход к анализу разбавленных водных растворов (в частности, имитатов сточных вод) существенно снижает точность оценки c_{Ag} . По-

скольку анализ включает дополнительные операции, сходимость результатов ухудшается ($s_r < 0.12$). Результаты анализа оказываются сильно заниженными (табл. 3); значения δc имеют преимущественно систематический характер и превышают 50% (по модулю). Мы считаем, что эти погрешности в основном вызваны потерями аренов в ходе экстракции. Известно, что моноциклические арены намного лучше растворяются в воде, чем другие УВ, что и снижает степень их извлечения. По нашим данным, потери аренов при однократной экстракции небольшим объемом *n*-гексана составляют от 40 до 70% в зависимости от природы извлекаемого арена. Это совпадает с данными [20]. Кроме того, до 10% массы извлеченных аренов теряется в ходе сорбционной очистки экстракта.

Добиться количественного извлечения аренов *n*-гексаном можно, увеличивая объем экстрагента при единичной экстракции и/или проводя повторные экстракции и объединяя экстракты. Однако указанные операции помешают сконцентрировать арены! Мы полагаем, что добиваться полного извлечения аренов нецелесообразно, так как соответствующие потери можно учесть при расчете результатов анализа. Речь идет не о введении эмпирических поправочных коэффициентов (хотя в некоторых случаях может быть полезен и этот прием), а о способе построения градуировочной зависимости. В качестве градуировочных растворов можно использовать водные растворы с известным содержанием $X_{ст}$, проводя их через те же операции пробоподготовки, что и исследуемые пробы. По нашим данным, применение этого приема при построении одномерных градуировок снижает систематические погрешности анализа имитатов, но не устраняет их. Очевидно, потери аренов в ходе пробоподготовки не являются единственным источником систематических погрешностей. Другим источником может быть различие в экстрагируемости индивидуальных аренов (при выборе АДВ и $X_{ст}$ этот фактор не учитывали). Чтобы снизить его влияние, желательно проводить многоволновые измерения и

Таблица 3. Результаты определения суммарного содержания аренов (в пересчете на *м*-ксилол) в имитатах сточных вод с применением одномерной градуировки (250 нм)

№ имитата	Арены	c_{Ag} , мг/л	$c_{ф}$, мг/л	C_{Ag} , мг/л	δc , отн. %
13	Б, ТЛ, ЭБ, ПК, КМ	0.50	–	0.15	–70
14	ТЛ, ЭБ, КМ	0.70	–	0.25	–64
15	Б, ОК, МК, ЭБ	2.70	–	1.30	–52
16	Б, ОК, МК, ЭБ	2.70	5.0	1.38	–49
17	Б, ТЛ, ОК, МК, ЭБ	11.2	–	5.3	–53
18	Б, ТЛ, ОК, МК, ЭБ	11.2	25.0	5.7	–49
19	Б, ТЛ, ОК, МК, ЭБ	11.2	50.0	6.0	–47

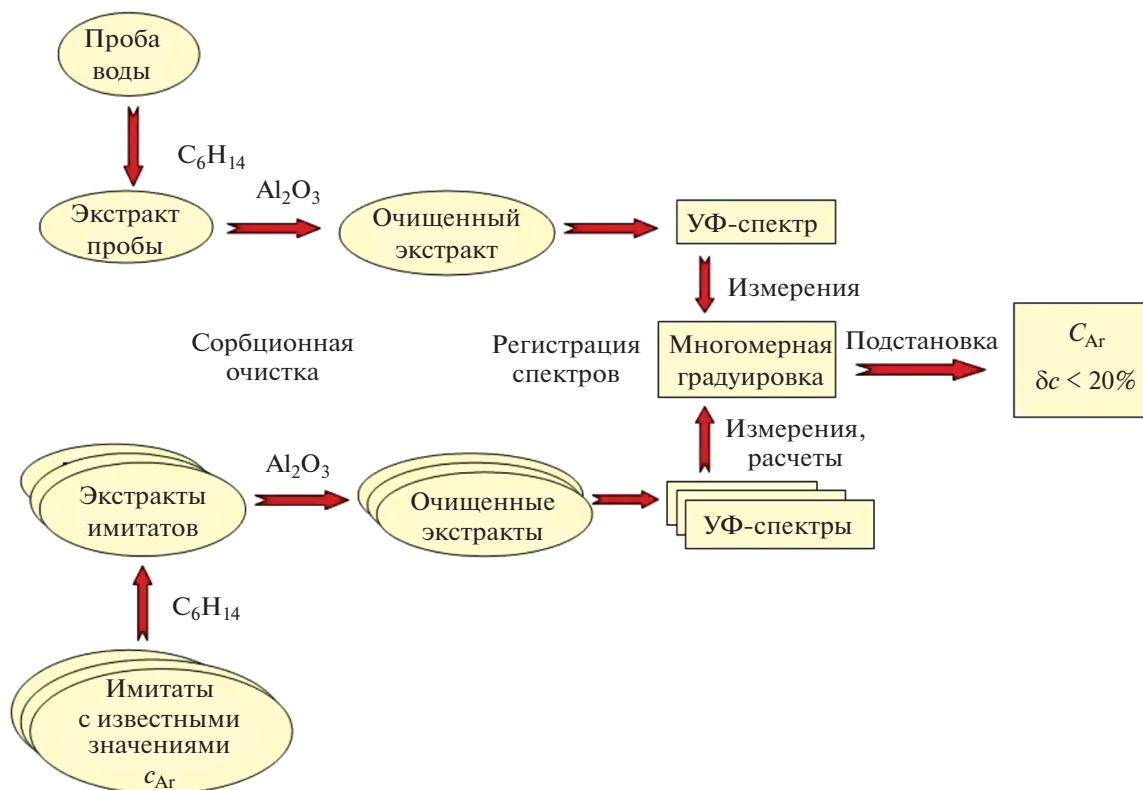


Рис. 3. Схема экстракционно-спектрометрического анализа сточной воды с построением многомерной градуировки типа Б.

строить многомерные градуировки (см. следующий раздел).

Менее серьезной проблемой оказалось влияние фенолов. Степень их извлечения из водных растворов меньше, чем степень извлечения аренов, особенно в щелочной среде [19]. После сорбционной очистки экстракта в нем остается лишь 5–10% от массы ранее извлеченных фенолов. Кроме того, при 250 нм оставшиеся фенолы поглощают УФ-излучение слабее, чем арены C_6 – C_9 . Если исходный имитат содержит примерно одинаковые количества фенолов и аренов, результат определения аренов в пересчете на $X_{ст}$ повышается всего на 3–5% по сравнению с имитатом, не содержащим фенолов. При этом результаты определения аренов остаются заниженными (см. табл. 3, нижние строки). При очень большом избытке фенолов могут быть получены и завышенные оценки c_{Ag} . В частности, высокие соотношения $c_{ф}/c_{Ag}$ характерны для сточных вод предприятий, производящих фенолы или фенолформальдегидные смолы. Проблема влияния посторонних веществ на результаты экстракционно-спектрометрического определения аренов в водах разного типа требует специального изучения и будет рассмотрена в следующем сообщении.

Использование многоволновых измерений и многомерных градуировок. Как уже отмечалось, в экстракционно-спектрометрическом анализе сточных вод (или их имитатов) внутригрупповая селективность должна проявляться сильнее, чем в анализе модельных растворов. К различиям эталонных УФ-спектров индивидуальных аренов добавляются различия в экстрагируемости этих веществ. Как показано в предыдущих исследованиях нашей группы [13, 17], в подобных случаях для правильной оценки суммарных содержаний желательно измерять оптическую плотность при нескольких длинах волн, а результаты анализа рассчитывать с помощью многомерных градуировок без пересчета на $X_{ст}$. На рис. 3 приведена схема такого анализа применительно к определению суммарного содержания аренов.

Сравнение табл. 3 и 4 показывает, что переход к многоволновым измерениям и многомерным градуировкам значительно улучшает результаты анализа имитатов. Отметим, что многомерные градуировки должны быть построены по результатам измерений, проведенных именно на том спектрофотометре, который будет в дальнейшем использован для анализа реальных проб; пользоваться литературными данными в таких случаях нельзя. В связи с этим в настоящей статье про-

моздкие формулы многомерных градуировок А и Б не приводятся.

В табл. 4 сопоставлены результаты экстракционно-спектрометрического анализа имитатов из тест-выборки, полученные с помощью разных градуировок. Для расчетов использовали одни и те же исходные данные (значения оптической плотности гексанового экстракта при семи длинах волн). При использовании градуировки А погрешности не превышали 40 отн. %. Еще лучшие результаты были получены при использовании градуировки Б, построенной с помощью набора имитатов из обучающей выборки. В этом случае $\delta c < 20\%$ при $s_r < 0.12$. Погрешности анализа разных имитатов различались и по абсолютной величине, и по знаку. При определении аренов на уровне $c_{Ar} < 1$ мг/л погрешности иногда повышались до 30%. Тем не менее точность полученных результатов отвечает установленным в РФ нормам погрешностей при определении микропримесей в водах [21].

Дополнительную проверку разработанной методики проводили, анализируя водные растворы ГСО 7117-94 с известным содержанием нефтепродуктов. Найденное с помощью программы Optic-MLR суммарное содержание аренов (от 1 до 10 мг/л) хорошо соответствовало данным по групповому составу этого ГСО [10].

Увеличение числа АДВ до нескольких десятков (или даже сотен) и последующее применение хемометрического алгоритма PLS дополнительно повышают точность определения c_{Ar} . Однако мы не считаем целесообразным усложнять новую методику, поскольку это может затруднить ее внедрение в практику работы контрольно-аналитических лабораторий.

Результаты анализа сточных вод. Пробы очищенных и неочищенных сточных вод четырех промышленных предприятий отбирали в омском регионе в 2017–2019 гг.; отбор и анализ некоторых проб повторяли с интервалами в несколько месяцев. Профили предприятий, составы их сточных вод и технологии водоочистки существенно различались, что влияло на общее содержание и соотношение концентраций разных аренов. Одноволновую УФ-спектрометрию мы использовали для скрининга: если найденные значения C_{Ar} были менее НГОС, пробы далее не исследовали. Остальные пробы анализировали путем многоволновых измерений с применением многомерной градуировки Б. Продолжительность единичного анализа — 1 ч. Для большинства проб относительное стандартное отклонение в условиях сходимости (s_r) не превышало 0.12. Для слабо загрязненных вод ($C_{Ar} < 1.0$ мг/л) $s_r < 0.20$. Результаты анализа 11 проб приведены в табл. 5. Для сравнения представлены результаты анализа тех же проб хроматографическим методом [7].

Таблица 4. Результаты определения суммарного содержания аренов в имитатах сточных вод с помощью многомерных градуировок А и Б (без пересчета на $X_{ст}$)

№ имитата	c_{Ar} , мг/л	C_{Ar} , мг/л		δc , отн. %	
		А	Б	А	Б
13	0.50	0.30	0.42	–40	–16
14	0.70	0.51	0.87	–27	24
15	2.70	1.75	2.54	–35	–6
11	4.55	3.20	5.05	–30	11
17	11.2	10.5	11.0	–6	–2
12	22.6	11.8	20.8	–48	–8

Примечание: $c_{\Phi} = 0$.

Как видно из табл. 5, новая методика позволяет анализировать как неочищенные, так и очищенные сточные воды, что важно для правильной оценки эффективности очистки. Найденные спектрометрическим и хроматографическим методами значения C_{Ar} коррелируют между собой, линейная корреляция статистически значима ($r > 0.99$). Различия результатов для части проб статистически незначимы (эти результаты в табл. 5 выделены курсивом). Как правило, результаты определения c_{Ar} спектрометрическим методом были несколько выше, чем полученные для тех же проб методом ГЖХ. По-видимому, это связано с тем, что результаты экстракционно-спектрометрического анализа отражают суммарное содержание всех соединений, поглощающих УФ-излучение в области 240–280 нм, а не только содержание моноклических аренов C_6 – C_9 , как в методике [7]. В частности, в указанной области УФ-излучение поглощают фенантрен, антрацен и другие полиарены, которые встречаются в сточных водах и тоже экстрагируются *n*-гексаном [17]. По методике [7] полиарены не определяются, так как при проведении хроматографического анализа экстракта опознают и учитывают лишь пики аренов C_6 – C_9 .

Спектры экстрактов из сточных вод очень похожи на спектры экстрактов из имитатов, содержащих смеси аренов C_6 – C_9 , и сильно отличаются от спектров поглощения полиаренов. По-видимому, вклад полиаренов в светопоглощение экстрактов из сточных вод невелик. Известно, что содержание полиаренов в природных и сточных водах намного меньше, чем содержание моноклических аренов: из-за низкой растворимости в воде полиарены быстро переходят в донные отложения [22]. Тем не менее для некоторых сточных вод вклад полиаренов в светопоглощение экстрактов оказался статистически значимым.

Для проверки правильности результатов анализа сточных вод использовали способ добавок

Таблица 5. Результаты анализа сточных вод разных предприятий

№ пробы	Тип сточной воды	Профиль предприятия	Период пробоотбора	Результаты анализа, C_{Ag} , мг/л	
				ГЖХ*	УФ**
1-1	Неочищенная	Машиностроение	Весна 2017	2.4 ± 0.3	2.8 ± 0.6
1-2	Неочищенная	Машиностроение	Осень 2017	2.7 ± 0.4	3.7 ± 0.6
1-3	Очищенная	Машиностроение	Осень 2018	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3
2-0	Частично очищенная	Нефтепереработка	Весна 2018	26 ± 4	35 ± 6
2-1	Очищенная	Нефтепереработка	Весна 2017	3.3 ± 0.3	3.6 ± 0.4
2-2	Очищенная	Нефтепереработка	Осень 2017	2.4 ± 0.2	2.2 ± 0.1
2-3	Очищенная	Нефтепереработка	Зима 2018	2.7 ± 0.2	3.9 ± 0.3
3-1	Неочищенная	Энергетика	Лето 2018	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.3
3-2	Очищенная	Энергетика	Лето 2018	0.12 ± 0.02	Ниже НГОС
4-1	Неочищенная	Машиностроение	Весна 2017	2.0 ± 0.2	2.8 ± 0.3
4-2	Неочищенная	Машиностроение	Осень 2017	1.2 ± 0.2	1.8 ± 0.5

* Определено по методике [7];

** Рассчитано по градуировке Б.

Примечание: курсивом выделены практически совпадающие результаты.**Таблица 6.** Проверка правильности результатов (мг/л) УФ-спектрометрического анализа двух проб сточной воды методом добавок (введено—найдено)

№ пробы	Найдено без добавки, C_{Ag}	Введено, c_{Ag}	Найдено с добавкой, C_{Ag}	Найдено в добавке, C_{Ag}	δc , отн. %
4-1	2.82 ± 0.23	0.50	3.21 ± 0.20	0.39 ± 0.18	–22
4-1	2.82 ± 0.23	1.00	3.95 ± 0.35	1.13 ± 0.21	13
4-2	1.80 ± 0.52	0.50	2.27 ± 0.16	0.47 ± 0.14	–6
4-2	1.80 ± 0.52	1.00	2.89 ± 0.31	1.09 ± 0.13	9

(табл. 6). В качестве добавок вводили водные растворы с известными значениями c_{Ag} . Погрешность при определении суммарного содержания аренов в добавках не превышала 25% (по модулю).

* * *

Таким образом, УФ-спектрометрию можно использовать для приблизительной ($\delta c > 50\%$) оценки суммарного содержания аренов в водах в пересчете на стандартное вещество $X_{ст}$, например, с целью скрининга. Для точного ($\delta c < 20\%$) и метрологически корректного (без пересчета на $X_{ст}$) определения суммарного содержания аренов в водах следует проводить многоволновые измерения светопоглощения в области 240–280 нм и использовать соответствующие многомерные градуировки. При построении градуировок следует использовать экстракты из водных растворов с известными значениями c_{Ag} , проведенных через все операции пробоподготовки. Результаты УФ-спектрометрического анализа ряда сточных вод несколько превышают результаты анализа тех же

проб методом ГЖХ, хотя полученные данные коррелируют друг с другом, а расхождения средних значений не всегда значимы. По-видимому, расхождения объясняются тем, что спектрометрическим методом определяется более широкая группа углеводородов, включающая и моноциклические, и полициклические арены, тогда как хроматографическим методом определяются лишь моноциклические арены C_6 – C_9 (основные, но далеко не единственные ароматические соединения в соответствующих углеводородных смесях). Разработанная методика экстракционно-спектрометрического определения суммарного содержания аренов в диапазоне 0.5–50 мг/л пригодна для анализа сточных вод и может быть рекомендована контрольно-аналитическим лабораториям природоохранного профиля. Анализировать слабо загрязненные природные воды, а также контролировать состав питьевой воды по этой методике нельзя. Для повышения чувствительности и межгрупповой селективности предлагаемой методики необходимы дополнительные исследования.

Исследования проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-550479). Авторы благодарят к. ф.-м. н. С.М. Добровольского и к. х. н. С.В. Усову за ценные советы и замечания. В выполнении эксперимента принимали участие студентки Т.П. Доманина, О.А. Казакова, А.В. Мамонтова и П.А. Бурюкина.

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. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. СПб: Анатолия, 2000. 250 с.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Вершинин В.И., Усова С.В. Экстракционно-хроматографическое определение суммарного содержания моноциклических ароматических аренов в сточных водах // Журн. аналит. химии. 2021. Т. 76. № 3. С. 244. (Vershinin V.I., Usova S.V. Extraction–chromatographic determination of the total concentration of monocyclic arenes C₆–C₉ in wastewater // J. Anal. Chem. 2021. V. 76. № 3. P. 337.)
8. Гомеля Н.Д., Калабина Л.В., Хохотва А.П. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания тяжелых нефтепродуктов в воде // Химия и технология воды. 1999. Т. 21. № 6. С. 611.
9. 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.
10. 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.
11. Baena J.R., Valcarcel M. Total indices in analytical sciences // Trends Anal. Chem. 2003. V. 22. № 10. P. 641.
12. Вершинин В.И. Формирование групп и выбор стандартных веществ при определении суммарных содержаний однотипных 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. Anal. Chem. 2017. V. 72. № 9. P. 947.)
13. 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.
14. ГОСТ 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов / Контроль качества воды. Сб. ГОСТов. М.: Стандартинформ, 2010. 15 с.
15. Вершинин В.И., Цюпко Т.Г., Власова И.В. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. № 4. С. 226.
16. Власова И.В., Цюпко Т.Г., Шелпакова А.С. Определение суммарного содержания антиоксидантов полифенольного типа по УФ спектру поглощения смеси // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т. 7. № 1. С. 18.
17. Clar E. Polycyclic hydrocarbons. V. 1. London, New York: Academic Press, 1964. 486 p.
18. Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes. Review // Talanta. 2015. V. 131. № 1. P. 293.
19. Алукер Н.Л., Лаврентьева А.Л., Суздальцева Я.М. Прямые оптические методы исследования в аналитике фенолов // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128. № 3. С. 435. (Aluker N.L., Lavrentieva A.L., Suzdaltseva Ya.M. Direct optical research methods in the analytics of phenol // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. № 3. P. 422.)
20. Антонова Т.В., Усова С.В. Потери моноциклических ароматических углеводородов при экстракционном извлечении из водной фазы // Аналитика и контроль. 2017. № 4. С. 307.
21. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Стандартинформ, 2010. 10 с.
22. Adeniji A.O., Okoh O.O., Okoh A.I. Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons and global trend of distribution in water and sediment / Recent Insights in Petroleum Science and Engineering / Ed. El-Sayed Abdul-Raouf. 2018. DOI (дата обращения 18.02.2021). <https://doi.org/10.5772/intechopen.71163>