

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-7-21-25

УДК (UDC) 543.4

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОЗДУХЕ

© **Жанна Юрьевна Кочетова<sup>1</sup>, Наталья Владимировна Маслова<sup>2</sup>, Павел Тихонович Суханов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Россия; e-mail: zk\_vva@mail.ru

<sup>2</sup> Центр гигиены и эпидемиологии № 97 Федерального медико-биологического агентства России, г. Воронеж, Россия; e-mail: maslovanatvl@mail.ru

<sup>3</sup> Воронежский государственный университет инженерных технологий, г. Воронеж, Россия; e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

*Статья поступила 14 февраля 2018 г.*

Разработана и апробирована экономичная и надежная методика определения нефтепродуктов (керосин) в воздухе объектов авиационно-ракетного кластера — аэродромов, испытательных площадок ракет-носителей, складов горюче-смазочных материалов (ГСМ). Керосин предварительно поглощают из воздуха ледяной уксусной кислотой, полученный раствор эмульгируют в дистиллированной воде и фотометрируют при 344 или 400 нм в кюветках с длиной оптического пути 20 мм. Определение керосина проводят по градуировочным графикам, построенным для разных марок авиационного и ракетного топлива. Интервал определяемых содержаний керосина в воздухе — 25 – 350 мг/м<sup>3</sup>, погрешность определения — не более 20 %. Методика апробирована в лаборатории ФГБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии № 97 ФМБА России» и применена для мониторинга керосина в воздухе складов ГСМ и станций перекачки топлива аэродрома «Балтимор», производственном цехе химически опасного производства. Результаты анализа реальных объектов показали хорошую сходимость с данными, полученными арбитражным методом (ИК-спектрометрия).

**Ключевые слова:** воздух; спектрофотометрия; нефтепродукты; керосин; уксусная кислота; мониторинг.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PETROLEUM PRODUCTS IN AIR

© **Zhanna Yu. Kochetova<sup>1</sup>, Natalya V. Maslova<sup>2</sup>, Pavel T. Sukhanov<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Prof. N. E. Zhukovsky and Y. A. Gagarin Air force Academy, Voronezh, Russia; e-mail: zk\_vva@mail.ru

<sup>2</sup> Center of hygiene and epidemiology No. 97 of the Federal medical-biological Agency of Russia, Voronezh, Russia; e-mail: maslovanatvl@mail.ru

<sup>3</sup> Voronezh State University of Engineering Technologies, Voronezh, Russia; e-mail: pavel.suhanov@mail.ru

*Submitted February 14, 2018.*

An economical and reliable method for determination of petroleum products (kerosene) in air near the objects of aviation-missile cluster (airfields, test sites of launch vehicles, warehouses of fuel and lubricants) has been developed and tested. Kerosene is preliminarily absorbed from the air with glacial acetic acid, the resulting solution is emulsified in distilled water and photometric study is carried out at 344 or 400 nm in cuvettes with an optical path length of 20 mm. The determination of kerosene is carried out using calibration curves plotted for different grades of aviation and rocket fuel. The interval of measured kerosene concentrations in the air is 25 – 350 mg/m<sup>3</sup>, the error of determination is less than 20%. The method was tested at a certified laboratory of the Federal State-Funded Budgetary Public Health Facility “Center of hygiene and epidemiology No. 97 FMBA of Russia” and used for monitoring of the air quality in the fuel storage and pumping stations of “Baltimore” airport and manufacturing shop of chemically hazardous production. The results of monitoring of the real objects showed good convergence with the reference method of IR spectrometry.

**Keywords:** air; air; spectrophotometry; kerosene; petroleum products; acetic acid; monitoring.

**К** приоритетным контаминантам авиационно-ракетного кластера (АРК) относят керосин, источ-

никами которого являются склады горюче-смазочных материалов, авиационные и ракетные

двигатели. Как правило, территории АРК располагаются вблизи разрастающихся мегаполисов и включают авиационную и ракетную составляющие, транспортную, селитебную и рекреационную территории. Сравнительно недавно в прессе и научных изданиях появилась информация о керосиновых озерах, образовавшихся еще во время Великой Отечественной войны под военными аэродромами; о военных базах, сбрасывающих в реки не очищенные от топлива стоки; о загрязненных разнообразным топливом землях вокруг аэродромов, полигонов и космодромов [1, 2]. Экологическая ситуация, сложившаяся под влиянием деятельности военных и космических объектов, оценивается как катастрофическая. Так, по результатам десятилетнего мониторинга территории исследуемого АРК во всех пробах депонирующих сред (почвы, снежный покров) в радиусе ~7,5 км от источников обнаружен керосин, переносимый потоками воздуха [3].

Керосин относят к веществам IV класса опасности ( $\text{ПДК}_{\text{рз}} = 300 \text{ мг/м}^3$  в пересчете на углерод) [4]. Он характеризуется незначительной испаряемостью, поэтому в воздухе в обычных условиях нет концентраций, вызывающих отравление. При повышении температуры в закрытых помещениях, развитии чрезвычайных ситуаций в результате техногенных аварий и интенсификации испарения могут создаваться условия, при которых концентрация паров керосина превысит ПДК. На исследуемой территории АРК в зоне испытательных площадок ракет-носителей и в районе аэродрома возможно загрязнение объектов среды керосином разных марок. Керосин ТС-1 — наиболее распространенный вид авиакеросина, который используют как в военной, так и в гражданской технике (брутто-формула  $\text{C}_{7,2}\text{H}_{3,2}$ ). В зоне действия испытательного комплекса ракет-носителей загрязнение воздуха вызвано ракетными керосинами марок Т-1 ( $\text{C}_{12,8}\text{H}_{24,12}$ ) и нафтилом (РГ-1), который характеризуют как перспективное и более экологичное ракетное топливо, отличающееся от остальных керосинов пониженным содержанием ароматических соединений [5].

Большинство природоохранных нормативных методик определения нефтепродуктов в газовых средах основано на газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием (более 75 %) [5]. Эти методики применяют для определения как суммарного содержания НП в выбросах предприятий, воздухе рабочей зоны и населенных мест, так и для индивидуального детектирования нефтяных углеводородов. Второе место по распространенности в методиках определения нефтепродуктов в воздухе занимает ме-

тод хромато-масс-спектрометрии (10 %), который отличается высокой селективностью и точностью, но в настоящее время применяется в основном для научных исследований. В большинстве лабораторий, проводящих рутинный санитарный и экологический мониторинг, наиболее популярны автоматические переносные и стационарные газоанализаторы (ПГА-М, «Quintox 9106», «Kane», «Testo», «Колион» и др.) [5–7]. Такие устройства экономичны и доступны для малобюджетных лабораторий, позволяют проводить измерения в режиме on-line. При мониторинге воздуха, загрязненного летучими компонентами нефти, продуктами ее переработки и сгорания, в основном применяют термокаталитические, электрохимические и оптические датчики или их комбинации. Однако они рекомендованы только для определения суммарного содержания нефтяных углеводородов, менее точны и ограничены в применении (в зависимости от принципа действия) по следующим характеристикам: пределы обнаружения, интервалы рабочих температур и относительной влажности, наличие в воздухе мешающих и агрессивных химических соединений, пыли и др.

Несмотря на широкий выбор способов определения нефтепродуктов в воздухе, актуальной остается разработка унифицированных методик, позволяющих использовать распространенное в лабораторной практике оборудование для определения многих загрязнителей в различных объектах среды (воздухе, водах, почвах).

Цель исследования — разработка экономичного и надежного способа определения углеводородного топлива в воздухе территории АРК методом молекулярной абсорбционной спектрометрии. В качестве поглотителя нефтепродуктов из воздуха выбрана ледяная уксусная кислота, используемая в хроматографии в смеси с другими растворителями для разделения углеводородов и являющаяся хорошим растворителем неполярных соединений [8].

*Приборы и материалы.* Для определения керосина в воздухе использовали следующие приборы и материалы: весы аналитические с дискретностью шкалы не более 0,1 мг; спектрофотометр UNICO 1201 (United Products & Instruments, США); метеометр; поглотители Зайцева; воду дистиллированную (ГОСТ 6709–72); образцы топлива (ТУ 38.001244–81, ГОСТ 10227–86); кислоту уксусную ледяную хч (ГОСТ 61–75); колбы мерные; пробирки; аспиратор.

*Приготовление рабочих растворов.* В колбу объемом  $V_{\text{к}} = 25 - 50 \text{ см}^3$  вносили 10 – 15  $\text{см}^3$  ледяной уксусной кислоты. Колбу с кислотой взвешивали, добавляли 0,3 – 0,6  $\text{см}^3$  нафтила. По раз-

ности масс колбы с кислотой до и после внесения нафтила рассчитывали его массу ( $m$ , г), разбавляли полученный раствор до метки ледяной уксусной кислотой и рассчитывали концентрацию стандартного раствора нафтила ( $\text{мкг}/\text{см}^3$ ) по формуле  $C_{\text{СТ}} = 10^{-6}(m/V_{\text{к}})$ .

Стандартный рабочий раствор нафтила с концентрацией  $C_{\text{раб}} = 500 \text{ мкг}/\text{см}^3$  получали разбавлением стандартного раствора. Свежеприготовленный стандартный рабочий раствор использовали для приготовления серии рабочих растворов с заданными концентрациями. Готовили не менее четырех серий рабочих растворов (каждую из нового стандартного рабочего раствора).

Для приготовления рабочих растворов отбирали аликвоту стандартного раствора керосина в уксусной кислоте и смешивали ее с  $6 \text{ см}^3$  дистиллированной воды в химическом стакане. Составы рабочих растворов указаны в табл. 1. Аналогично готовили растворы керосинов марок Т-1 и ТС-1. После добавления дистиллированной воды и тщательного перемешивания растворы выдерживали 10 мин. Полученную эмульсию керосина в водном растворе уксусной кислоты фотометрировали с использованием спектрофотометра UNICO 1201 при  $\lambda = 344 \text{ нм}$  в кюветах ( $l = 20 \text{ мм}$ ) относительно раствора, не содержащего нефтепродукты.

*Построение, проверка приемлемости и стабильности градуировочных характеристик.* Строили четыре градуировочные характеристики, проверку их приемлемости проводили по следующим критериям:

1) коэффициент регрессии для спектрометрических методов анализа ( $R^2$ ) должен быть больше или равен 0,98;

2) интервал оптической плотности  $A_{\text{max}} - A_{\text{min}} < r_{A4}$  (где  $r_{A4}$  — заданная разность между наибольшим и наименьшим значениями оптической плотности, полученными при фотометрировании четырех растворов с одинаковыми концентрациями керосина, указанная в табл. 1).

Проверку стабильности градуировочных характеристик проводили раз в три месяца путем одного измерения для каждой точки. График считали стабильным, если полученный результат для всех точек удовлетворяет условию:

$$100(C - C^*)/C \leq \Delta,$$

где  $C$  и  $C^*$  — заданная и полученная концентрации растворов нефтепродуктов,  $\text{мкг}/\text{проба}$ ;  $\Delta$  — погрешность измерений без учета пробоотбора воздуха, % (см. табл. 1).

Уравнения градуировочных характеристик для определения керосинов в интервале содержания от 25 до 350  $\text{мкг}/\text{проба}$  имеют вид:

$$A = 0,02C_{\text{нафтил}} - 0,04;$$

$$A = 0,02C_{\text{Т-1}} - 0,01;$$

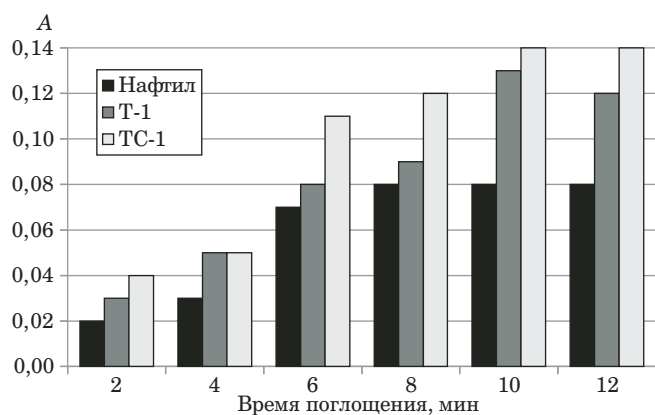
$$A = 0,02C_{\text{ТС-1}}.$$

Различия оптической плотности эмульсий керосинов марок Т-1 и ТС-1 находятся в пределах погрешности метода анализа, поэтому эти керосины можно определять по одному градуировочному графику. Оптическая плотность эмульсии нафтила в воде при прочих равных условиях меньше, чем у керосинов, что обусловлено низким содержанием в нафтиле ароматических соединений и примесей.

*Отбор проб.* В два соединенных последовательно поглотителя Зайцева помещали по  $4 \text{ см}^3$  ледяной уксусной кислоты. С помощью аспиратора отбирали  $2 \text{ дм}^3$  анализируемой газовой пробы со скоростью  $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ . Оптимальный режим поглощения керосинов из воздуха уксусной кислотой устанавливали экспериментально (рисунк). При прочих равных условиях время полного поглощения керосинов марок Т-1 и ТС-1 незначительно превышает время, необходимое для поглощения нафтила, что объясняется его лучшей диффузионной способностью. Температура

**Таблица 1.** Состав рабочих растворов керосина и параметры проверки градуировочных характеристик

Состав раствора	Номер градуировочного раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
Рабочий раствор керосина, $\text{см}^3$	0	0,1	0,15	0,3	0,4	0,5	0,6
Уксусная кислота, $\text{см}^3$	3,0	2,9	2,85	2,7	2,6	2,5	2,4
Вода дистиллированная, $\text{см}^3$				6			
Концентрация керосина в рабочем растворе $C_{\text{к}}$ , $\text{мкг}/\text{проба}$	0	50	75	150	200	250	300
$r_{D4}$	—	0,009	0,014	0,029	0,044	0,048	0,058
$\Delta$ , %	26	26	26	26	17,5	17,5	26



Зависимость оптической плотности от времени поглощения нафтила и керосинов марок Т-1, ТС-1 уксусной кислотой ( $C_{\text{кв}} = 150 \text{ мг/м}^3$ )

воздуха при отборе пробы должна быть не ниже  $16^\circ\text{C}$ .

*Проведение анализа и обработка результатов.* Пипеткой отбирали  $3 \text{ см}^3$  раствора из поглотителя и перемешивали с  $6 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. После выдерживания в течение 10 мин пробу фотометрировали в тех же условиях, что и градуировочные растворы. Содержание керосина в пробе ( $C_{\text{к}}$ , мкг/пр) определяли по соответствующему марке нефтеуглеводорода градуировочному графику и рассчитывали концентрацию керосина в воздухе ( $C_{\text{кв}}$ , мг/м<sup>3</sup>) по формуле

$$C_{\text{кв}} = V_{\text{кп}} C_{\text{к}} / (V_{\text{ка}} V_{\text{пр}} K),$$

где  $V_{\text{кп}}$  — объем уксусной кислоты в поглотителе ( $4 \text{ см}^3$ );  $C_{\text{к}}$  — содержание нефтеуглеводорода, установленное по градуировочному графику

**Таблица 2.** Результаты определения нафтила в модельных газовых смесях ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Введено, мг/м <sup>3</sup>	Найдено, мг/м <sup>3</sup>	$\delta$ , %
50	$48 \pm 9$	18,1
150	$148 \pm 27$	18,2
300	$288 \pm 38$	13,2
350	$355 \pm 48$	13,6

**Таблица 3.** Результаты определения керосинов в воздухе объектов АРК ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

Концентрация нафтила, мг/дм <sup>3</sup>		Концентрация ТС-1, мг/дм <sup>3</sup>	
Спектрофотометрия	ИК-спектрометрия	Спектрофотометрия	ИК-спектрометрия
<25	$22 \pm 7$	$52 \pm 9$	$58 \pm 8$
$79 \pm 10$	$88 \pm 11$	$64 \pm 12$	$66 \pm 9$
$108 \pm 16$	$121 \pm 14$	$187 \pm 26$	$195 \pm 29$
$304 \pm 39$	$321 \pm 35$	$242 \pm 31$	$249 \pm 30$

(мкг/пр);  $V_{\text{ка}}$  — объем раствора нефтеуглеводорода, который отобрали для анализа ( $3 \text{ см}^3$ );  $V_{\text{пр}}$  — объем газовой пробы ( $2 \text{ дм}^3$ );  $K$  — поправочный коэффициент, учитывающий отклонение от стандартных условий во время отбора пробы (атмосферное давление  $P = 760 \text{ мм рт.ст.}$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ). Для используемого аспиратора ПУ 4Э этот коэффициент рассчитывали как  $K = 1/(760(273 + t)/293P)$ .

*Правильность методики* проверяли методом «введено – найдено» (табл. 2). Как видно из полученных результатов, введенные и найденные значения концентрации керосина в анализируемых модельных газовых смесях практически совпадают. Относительная погрешность измерений не превышает 20 %.

На результаты измерений не влияет присутствие в воздухе ацетона, аммиака, неорганических газов, однако значительное влияние оказывает наличие паров бензина и дизельного топлива. Поэтому предложенную методику рекомендуется использовать для определения керосина в воздухе непосредственно вблизи предполагаемых источников выбросов АРК.

*Апробация методики при анализе реальных объектов.* Разработанная методика апробирована в лаборатории ФГБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии № 97 ФМБА России» и рекомендована как альтернативная для определения керосинов в воздухе объектов АРК. Арбитражным методом выбрана ИК-спектрометрия с применением концентратометров серии КН [8]. По разработанной и стандартной методикам керосин ТС-1 определяли на станции перекачки топлива аэродрома, нафтил — в воздухе рабочей зоны химического предприятия. Примеры результатов анализа для разных диапазонов определяемых содержаний керосинов в воздухе представлены в табл. 3.

Содержание керосинов, установленное по разработанной методике, незначительно занижено по сравнению с результатами стандартной методики определения, причем абсолютная погрешность при определении нафтила выше, чем при определении топлива марки ТС-1. Погрешность определения керосина по разработанной методике относительно арбитражной не превышает 6 %. Для выполнения предложенной методики не требуются специальное дорогостоящее оборудование и экологически опасные материалы, она экономична и позволяет получать надежные результаты анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова И. А., Коркина И. Н., Ставищенко И. В. и др. К организации комплексного мониторинга состояния природ-



- ной среды в районе падения отделяющихся частей ракет-носителей на территории Северного Урала / Известия Коми научного центра УрО РАН. 2012. № 2(10). С. 57 – 68.
2. **Спиридонов Е. Г.** Проблемы загрязнения приземного слоя атмосферы в зоне обслуживания воздушных судов: монография. — Воронеж: ВВАИИ, 2004. — 191 с.
  3. **Кочетова Ж. Ю., Базарский О. В., Маслова Н. В.** Мониторинг содержания нефтепродуктов и азота в грунтах экологически опасного объекта и прилегающих к нему территорий / Успехи современного естествознания. 2017. № 10. С. 83 – 89.
  4. ГОСТ 12.1.005–88. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. — М.: Стандартинформ, 2008. — 48 с.
  5. **Кочетова Ж. Ю.** Экомониторинг нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды. — Воронеж: ВУНЦ ВВС «ВВА», 2016. — 204 с.
  6. **Лиханов В. А., Лопатин О. П.** Средства контроля токсичности воздушной среды и отработавших газов: учеб. пособие. — Киров: Вятская ГСХА, 2006.
  7. **Гендрин А. Г., Надокховская Г. А., Смирнова Н. К. и др.** / Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2006. № 81. С. 1 – 123.
  8. ФР.1.31.2017.26182. Методика измерений массовой концентрации углеводородов (нефтепродуктов) (суммарно) в атмосферном воздухе, воздухе рабочей зоны, промышленных выбросах методом ИК-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. — Новосибирск: ООО «ПЭП» Сибэкоприбор», 2017.
- ral environment in the area of the falling of separating parts of launch vehicles on the territory of the Northern Ural / Izv. Komi Nauch. Tsentra UrO RAN. 2012. N 2(10). P. 57 – 68 [in Russian].
2. **Spiridonov E. G.** The problems of pollution of the ground atmospheric layer in the area of aircraft maintenance. — Voronezh: VVAII, 2004. — 191 p. [in Russian].
  3. **Kochetova Zh. Yu., Bazarskii O. V., Maslova N. V.** Content monitoring of oil and nitrogen in the soil of ecologically dangerous object and the surrounding regions / Usp. Sovrem. Estestvozn. 2017. N 10. P. 83 – 89 [in Russian].
  4. RF State Standard GOST 12.1.005–88. The system of occupational safety standards. General sanitary and hygienic requirements for the working zone air. — Moscow: Standartinform, 2008. — 48 p. [in Russian].
  5. **Kochetova Zh. Yu.** Environmental monitoring of oil and petroleum products in the environment: monograph. — Voronezh: VUNTs VVS «VVA», 2016. — 204 p. [in Russian].
  6. **Likhanov V. A., Lopatin O. P.** Means for monitoring the toxicity of air pollution and exhaust gases. — Kirov: Vyatskaya GSKhA, 2006 [in Russian].
  7. **Gendrin A. G., Nadokhovskaya G. A., Smirnova N. K., et al.** / Ékologiya. Ser. analit. obz. mir. lit. 2006. N 81. P. 1 – 123 [in Russian].
  8. Measurement technique FR.1.31.2017.26182. The method of measuring the mass concentration of hydrocarbons (petroleum products) (in total) in the atmospheric air, the air of the working area, industrial emissions by IR spectrophotometry using kN series concentrators. — Novosibirsk: ООО «ПЭП» Сибэкоприбор», 2017 [in Russian].

## REFERENCES