Методы и объекты химического анализа, 2010, т.5, №2, с.58-72

Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор)

И.И. Леоненко[1], В.П. Антонович[1], А.М. Андрианов[2], И.В. Безлуцкая[1], К.К. Цымбалюк[3]

[1]Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины 65080, Одесса, Люстдорфская дорога, 86, Украина
[2]Одесский государственный экологический университет
[3]Украинский научный центр экологии моря, Одесса e-mail:antonovich@te.net.ua

Поступила: 23 ноября 2009 г./ Принята к публикации: 20 декабря 2009 г.

Рассмотрены широко используемые в системах экомониторинга методы определения нефтепродуктов (НП) в водах и других объектах окружающей среды. Обсуждены возможности и ограничения методов гравиметрии, ИК-спектроскопии, флуориметрии, газовой хроматографии. Систематизирована информация о приборах для определения НП и стандартных образцах состава для их градуировки.

I.I. Leonenko, V.P.Antonovich, A.M.Andrianov, I.V.Bezlutckaya, K.K.Tsymbalyuk. METHODS FOR THE DETERMINATION OF PETROLEUM PRODUCTS IN WATER AND OTHER ENVIRONMENTAL OBJECTS. THE REVIEW - Methods widely used in the systems of ecological monitoring for the determination of petroleum products (PP) in water and other environmental objects are considered. Possibilities and restrictions of methods of gravimetry, IR-spectroscopy, fluorimetry, a gas chromatography are discussed. The information about equipment for the PP determination as well as about standard samples of content for their graduation has been systematized.

***Ключевые слова**: нефтепродукты, методы определения, объекты окружающей среды, приборы, стандартные образцы.*

***Keywords:** petroleum products, determination methods, environmental objects, equipment, standard samples.*

Нефть и продукты ее переработки – типичные загрязнители окружающей среды. В системах контроля качества природных вод, почв, воздуха их относят к обязательно нормируемым компонентам. Для определения нефтепродуктов (НП) в объектах окружающей среды (ООС) используют достаточно широкий ассортимент методов анализа, приборов и стандартных образцов состава (СО) для их градуировки.

В этой статье мы попытались обобщить и систематизировать информацию последних лет об источниках поступления НП в окружающую среду, нормативов их содержаний в различных ООС, сопоставить возможности и ограничения разных методов определения НП, в том числе рекомендованных нормативно-аналитической документацией.

ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И ПОСЛЕДСТВИЯ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Разнообразны источники поступления НП в окружающую среду: аварийные разливы нефти при нефтедобыче, транспортировке и хранении топлива, прорывы нефтепроводов и нефтехранилищ; нарушения технологических процессов и недостаточная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий, заправка двигателей, а также выброс в воздух несгоревших компонентов топлива от двигателей внутреннего сгорания. “Природные источники нефтяных загрязнений при выходе на поверхность нефтеносных пород играют минимальную роль в общем загрязнении окружающей среды нефтяными углеводородами” [1]. Тем не менее известно, что загрязнение морской среды нефтью даже в малых концентрациях может способствовать продуцированию морскими организмами определенных углеводородов (УВ). Некоторые количества УВ образуются в воде или поступают в нее в результате выделений растительными и животными организмами и их посмертного разложения. В результате этого в акваториях, подверженных нефтяному загрязнению, образуются автохтонные УВ “вторично-биогенного” происхождения. Все эти процессы создают современный углеводородный фон, иногда даже превышающий величину ПДК [2].

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

Нефтяные загрязнения в небольших концентрациях могут влиять на вкус и запах воды, при больших содержаниях образуют гигантские нефтяные пятна, что становится причиной экологических катастроф.

Практически нерастворимые в воде и малолетучие углеводороды нефти в виде тонкой пленки покрывают обширную поверхность воды и суши, затрудняя газообмен с атмосферой и биологические процессы самоочистки природной среды. Легкие НП (например, бензин) частично растворяются в воде, но большая их часть образует с водой эмульсии, а тяжелые НП (минеральные масла и смазки) попадают на дно водоемов и накапливаются в донных осадках, что изменяет состояние окислительно-восстановительной среды и негативно влияет на растительность и микрофлору.

При концентрации нефти до 300 мг/кг почва становится основным трофическим субстратом для углеводородо окисляющих микроорганизмов; другие микроорганизмы, растения и животные находятся при этом в угнетенном состоянии. Превышение этой дозы практически полностью подавляет биологическую активность почвы [3].

Коэффициент накопления НП в органах и тканях рыб, находящихся в хронически загрязненной нефтью водной среде, может достигать n·103–104 [4, 5].

Высокие концентрации НП могут оказывать наркотическое действие и вызывать острые отравления. НП с низкими содержаниями ароматических углеводородов вызывают наркоз и судороги. Высокое содержание ароматики может приводить к хроническим отравлениям [6].

Нефтепродукты разделяются на следующие основные группы: топлива, нефтяные масла, нефтяные растворители и осветительные керосины, твердые углеводороды, битумы нефтяные, прочие НП.

К топливам относят углеводородные газы, бензины, топливо для воздушно-реактивных двигателей, дизельные топлива, котельные топлива и др.

Нефтяные масла - тяжелые дистиллятные и остаточные фракции нефти, подвергнутые специальной очистке. Подразделяются на смазочные масла и масла спецназначения: электроизоляционные-трансформаторные, конденсаторные, кабельные; для гидравлических систем; для технологических целей – закалочные и поглотительные жидкости, мягчители и т.п.; для фармакопеи и парфюмерии (белые масла).

В качестве **растворителей** используют узкие бензиновые и керосиновые фракции, полученные прямой перегонкой нефти.

К **твердым углеводородам** относят парафин, церезин, озокерит и их смеси с маслами.

Битумы представляют собой твердые или вязкие жидкие вещества, получаемые из остаточных продуктов нефтепереработки (из остатков после перегонки смолистых нефтей, из гудронов и др.).

Прочие НП включают: кокс нефтяной, пластичные смазки, углерод технический, получаемые при пиролизе или каталитическом риформинге ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и др.), а также асидол (в т.ч. мылонафт), различные фракции перегонки нефти и продукты их переработки (в частности, алкилат, нефтяные смолы) и др.

Обычно различают **светлые и темные НП**. К первым относят авиа- и автобензины, бензины-растворители, авиакеросин, осветительные керосины, дизельные топлива, к последним – мазут, а также получаемые в результате его перегонки дистиллятные масла и гудрон [7].

ОБЩИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ООС

Нефть и разнообразные нефтепродукты представляют собой сложные смеси различных по природе компонентов, концентрации которых различаются на несколько порядков. В объектах окружающей среды под действием физических, химических и биологических процессов происходит быстрая трансформации НП.

Поэтому задачи определения НП в водах, почвах, воздухе, растительном материале, гидробионтах исключительно сложные. Для их решения привлекают самые разнообразные методы предварительного выделения, разделения, концентрирования и конечного определения НП. В аналитической практике принято считать “нефтепродуктами” сумму неполярных и малополярных углеводородов (алифатических, алициклических, ароматических), растворимых в гексане и не сорбирующихся на оксиде алюминия [8, 9]. Применение методов анализа, в которых за “нефтепродукты” принимают суммарное содержание всех органических веществ, извлекаемых каким бы то ни было растворителем, недопустимо. Следовательно, при определении НП в ООС следует устранить мешающее влияние всех веществ других классов [8].

Определение НП включает, как правило, **стадии их концентрирования и отделения мешающих веществ**. В литературе описан ряд методов концентрирования НП: жидкофазная, твердофазная, сверхкритическая флюидная и газовая экстракция, различные хроматографические методы (адсорбционная, распределительная, осадочная и газовая хроматография). Мешающие оп-

ределению НП вещества чаще всего отделяют методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия, силикагеле или фторосиле. В методе тонкослойной хроматографии стадии концентрирования НП и отделение мешающих определению веществ сочетаются [10]. Подробное описание методологии пробоподготовки с использованием сверхкритической флюидной экстракции (СФЭ), возможности ее сочетания с различными методами определения загрязнителей в различных экологических образцах содержится в работах [11, 12].

Данные о предельно-допустимых концентрациях (ПДК) нефтепродуктов в различных типах вод приведены в табл.1[13], а в таблице 2 – указаны нормативы погрешностей определения НП в водах [14]. Морская вода отнесена к водам рыбохозяйственных водоемов.

Таблица 1. Нормативы содержаний НП (мг/дм^3) в различных водах [13]

ПДК							
Питьевая вода		Бутилированная питьевая вода		Природная вода		сточная вода	ливневые стоки
нецентрализованного водоснабжения	централизованного водоснабжения	1 категории	высшей категории	культ.-быт.	рыб.-хоз.		
Не установлен	0,1	0,05	0,01	0,3	0,05	4	0,05

* ПДК сточных вод промышленных предприятий в Европейском Союзе составляет 0,1−5,0 мг/дм^3.

Таблица 2. Допустимые погрешности определения НП в природных и сточных водах [14]

Диапазон массовых концентраций НП, мг/дм^3	Норма погрешности при определении НП	
	природные воды и питьевые	сточные воды
<0,1		−65, +100%
0,01–0,9	±50%	
>0,1–0,5		±50%
>0,5–50		±25%
>0,9	±25%	
>50		±10%

Для воздуха рабочей зоны установлена ПДК бензина, равная 100 мг/м3, а для других нефтяных углеводородов – 300 мг/м3.

Ориентировочным допустимым уровнем содержания нефти и НП в почвах предлагается считать нижний допустимый уровень загрязнения, при котором в данных природных условиях почва в течение одного года восстанавливает свою продуктивность, а негативные последствия для почвенного биоценоза могут быть самопроизвольно ликвидированы. Такая оценка может быть дана для верхнего, гумусового горизонта почв (примерно 20–30 см). Сводка данных по разным источникам [15–17] о степени загрязнения почв нефтепродуктами приведена в табл. 3, из которой следует весьма условный характер отнесения грунтов к незагрязненным, слабо- или очень сильнозагрязненным.

Вероятно, это связано со сложностью нормирования (установления значения ПДК) для такого многокомпонентного загрязнителя как нефть в разных по составу почвах (черноземных, песчаных, суглинистых и т.д.). Поэтому в работе [17] вполне логично и обоснованно предложено оценивать степень нефтяного загрязнения почв по превышению общего (валового) содержания нефтепродуктов над фоновым значением в конкретном районе и на конкретной территории. При этом, в частности, указано, что для районов, не ведущих добычу нефти, фоновое содержание НП в почве составляет 40 мг/кг, а для нефтедобывающих районов – 100 мг/кг [17].

Концентрации НП до 100 мг/кг сухой почвы экологической опасности для окружающей среды не представляют, т.к. далее бóльшие количества нефтепродуктов (до 500 мг/кг) без вредных последствий будут “переработаны” почвенными микроорганизмами. Сильно загрязненные грунты (концентрации НП более 5000 мг/кг) подлежат санации.

По данным [16] содержание НП в грунтах в Украине регламентировано временно допустимой концентрацией, которая по расчетам УкрНИИ почвоведения и агрохимии, Межведомственного эко-

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

логического центра НАН Украины и Минэкобезопасности Украины составляет 4000 мг/кг. В России в соответствии с СанПин 2.1.7.1287-03 ПДК нефтепродуктов в почве установлена равной 300 мг/кг.

Таблица 3. Оценка степени загрязнения почв нефтью и НП

Степень загрязнения	Содержание нефти, мг/кг		
	[15]	[16]	[17]
Незагрязненные	до 400	<4000	до 400
Слабое	3000–6000	1000–2000	1000–2000
Среднее	6000–12000	2000–3000	2000–3000
Сильное	12000–25000	3000–5000	2000–25000
Очень сильное	>25000	>5000	5000–500000

В соответствии с приказом Министерства охраны окружающей природной среды Украины №149 от 4.04.2007 о внесении в “Методику определения размеров ущерба, обусловленного загрязнением земельных ресурсов в результате нарушения природоохранного законодательства” нефть и нефтепродукты отнесены к загрязнителям I-ой группы опасности (исключительно опасным) наряду с бенз-а-пиреном, ртутью, свинцом, кадмием, мышьяком, селеном, фенолом, фтором, стиролом и цинком. Для всех перечисленных веществ (химические формы, степени окисления элементов не указаны) степень их опасности определена количественно единым обобщенным показателем (предельно допустимая / ориентировочно допустимая концентрация), равным 0,2 мг/кг. Такая регламентация никак не обоснована, противоречит ПДК перечисленных веществ, давно установленным и признанным во всем мире [3, 19].

Такая ориентировочно допустимая концентрация (0,2 мг/кг) на многие порядки ниже регламентированных значений как в Украине (4000 мг/кг), так и в России (300 мг/кг), в 200 раз ниже фоновых содержаний НП в почвах районов, где нет нефтедобычи.

В отличие от стран СНГ в мире не принято нормировать общий показатель “нефть и нефтепродукты”, а, как правило, регламентируют допустимые содержания в разных ООС групп нефтяных алифатических, ароматических углеводородов, нафталина, полиаренов, метил-трет-бутилового эфира и др.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение нефти и нефтепродуктов в воде можно осуществлять дифференциальными (газовая, газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) или интегральными (гравиметрия, УФ- и ИК-спектрофотометрия, люминесценция) методами, причем интегральные методы проще и удобнее для проведения наблюдений за состоянием нефтяного загрязнения водоемов и в основном применяются в рутинном анализе.

Однако ни один из перечисленных методов не позволяет получить полную картину качественного состава НП, присутствующих в природных водах. Для исчерпывающей оценки нефтяного загрязнения необходимо применять группу методов. Вместе с тем для практических целей часто бывает вполне достаточно применение какого-либо одного интегрального метода, например ИК-спектрофотометрического или гравиметрического [18].

В настоящее время область аналитического контроля загрязнений объектов окружающей среды нефтепродуктами может быть отнесена к достаточно хорошо обеспеченному в методическом плане разделу аналитической химии. В различных книгах [3, 8, 19-25], стандартах ASTM [26-29], руководящих нормативных документах России и Украины [6, 9, 18, 30-51] подробно рассмотрены процедуры пробоотбора, пробоподготовки и изложены методики определения нефтепродуктов в воздухе [37, 46], водах [26, 29, 30, 33, 36, 38-40, 43, 47, 49, 50], почвах [28, 32, 34, 35, 41, 42, 44, 45, 51] и донных отложениях [28, 41, 48].

Гравиметрический метод [8, 18, 19, 22, 52, 53] основан на экстракции НП из пробы малополярными растворителями (хлороформ, гексан, четыреххлористый углерод, пентан, петролейный эфир, фреон (хладон) – (1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан); очистке экстракта от полярных веществ пропусканием его через колонку с сорбентом (оксид алюминия II степени активности (содержащий 3% H2O), силикагель, флоросил (основной силикат магния), удалении экстрагента путем его выпаривания и взвешивания остатка для определения суммы “нефтепродуктов”.

Обычно для анализа берут 0,1–3 литр воды, подкисляют HCl до pH<5, экстрагируют двумя порциями по 20 см3 растворителя и объединяют экстракты. При концентрации НП в воде <0,3 мг/литр пробы 3 литр недостаточно для их надежного определения гравиметрическим методом. В этом случае рекомендуется извлекать сумму неполярных органических соединений из больших объемов воды (10–20 литр) с помощью непрерывной жидкостно-жидкостной экстракции или сорбентов типа активного угля и др., сорбированные

вещества затем десорбируют четыреххлористым углеродом в аппарате Сокслета [1, 8].

Различна степень экстракции для разных компонентов нефти: алифатических углеводородов – до 85%, для ароматических УВ – 20% [54].

Как правило, метод применим для анализа природных вод и промышленных стоков при концентрации нефтяных углеводородов от 5 до 1000 мг/литр.

В процессе пробоподготовки и хода анализа возможны потери углеводородов, температуры кипения которых менее 100ºС.

Непосредственное экстрагирование гексаном приводит к заниженным результатам. Погрешность может доходить до 30%, если исследуемая вода содержит взвешенные частицы [22].

Стандарт ISO 9377-2 не рекомендует применять для экстракции CCl_4 из-за его токсичности [53]. В России с конца 1999 г. прекращено производство тетрахлорида углерода как озоноразрушающего вещества [24].

Основное достоинство гравиметрического метода (одного из немногих "абсолютных" методов аналитической химии) заключается в том, что исключается необходимость использования стандартных образцов такого же качественного и количественного состава, как и исследуемая проба. Также не требуется предварительная градуировка средств измерений. В силу этого метод принят в качестве арбитражного [52].

Предел определения НП в водах при применении хладона составляет 2–4 мг/литр [19].

Арбитражный гравиметрический метод для определения низких концентраций НП требует больших объемов анализируемой воды и растворителей. В связи с этим для повседневной работы по контролю за содержанием НП в питьевой воде и воде водоемов рекомендуется люминесцентно-хроматографический метод [8, 22]. Метод основан на хроматографическом отделении НП от полярных углеводородов и примесей воды не нефтяного происхождения в колонке с активным оксидом алюминия при использовании экстрагентов – хлороформа и гексана и дальнейшем определении выделенных нефтепродуктов люминесцентным методом. Способностью люминесцировать под действием УФ-света обладает лишь часть УВ (ароматические высокомолекулярные, особенно полициклические) и притом по-разному в зависимости от условий возбуждения.

Для получения достоверных результатов анализа поэтому необходимо иметь раствор стандартного образца, содержащий те же люминесцирующие вещества и в тех же относительных количествах, как и в исследуемой пробе, что реализовать на практике очень сложно. Проще устанавливать "цену деления" применяемого прибора сравнением с результатом, полученным одним из арбитражных методов, и проводить такое сравнение обязательно каждый раз заново, если имеются указания на то, что качественный состав воды изменился.

Все же и в таком случае получаемые результаты следует считать менее надежными, чем те, которые дает описанный выше гравиметрический арбитражный метод. Легкие НП (бензин, керосин) люминесцентным методом не определяются.

Чувствительность метода 0,02 мг в пробе. При содержании взвешенных веществ менее 10 мг/литр можно использовать один растворитель – гексан, что значительно упрощает и уточняет определение, так как исключает испарение хлороформа и потерю легких нефтепродуктов [22].

Флуориметрический метод [52] (по сути мало чем отличающийся от люминесцентно-хроматографического) основан на экстракции нефтепродуктов гексаном, очистке при необходимости экстракта с последующим измерением интенсивности его флуоресценции, возникающей в результате оптического возбуждения. Метод отличается высокой чувствительностью (нижняя граница диапазона измерений 0,005 мг/литр), экспрессностью, малыми объемами анализируемой пробы (100 см3) и отсутствием значимых мешающих влияний липидов. Методика определения НП флуориметрическим методом изложена в нормативных документах [40, 42, 50]. В формировании аналитического сигнала участвуют только ароматические углеводороды. Поскольку они обладают различными условиями возбуждения и регистрации эмиссии, наблюдается изменение спектра флуоресценции экстракта в зависимости от длины волны возбуждающего света. При возбуждении в ближней УФ, а тем более в видимой области спектра, флуоресцируют только полиядерные углеводороды. Поскольку их доля мала и зависит от природы НП, наблюдается очень сильная зависимость аналитического сигнала от типа НП. Таким образом, флуориметрический метод определения НП, основанный на регистрации эмиссии в видимой области спектра, не пригоден для массовых аналитических измерений.

С помощью флуориметрического метода определяются не только нефтепродукты как таковые, но и многие другие органические соединения иного происхождения [20].

Наиболее распространены в легких фракциях нефтепродуктов среди полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) нафталин и метил-

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

нафталины. Авторами [55] в пробах воды, загрязненной НП в концентрациях 0,01, 0,1 и 0,3 мг/литр, с использованием метода ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием установлено, что основное содержание суммы ПАУ составляют нафталин, 1- и 2-метилнафталины. Показано, что значительное отклонение от постоянных фоновых концентраций и увеличение относительного содержания нафталина и его монометилзамещенных в сумме 17 ПАУ может служить характерным индикатором загрязнения водоисточника нефтепродуктами.

УФ-спектрофотометрический метод для определения НП в ООС применяется достаточно редко, что связано с бесструктурностью спектров поглощения НП. Разработан экспресс-метод определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде [56]. Методика определения тяжелых НП основана на их извлечении экстрагентом (гексан, CCl_4, хлороформ, толуол) с последующим измерением оптической плотности на спектрофотометре при длинах волн 206; 265; 241 (247); 281(287) нм. Оптимальное время полного извлечения НП – 4 мин, соотношение объемов органической фазы к водной – 1:10, оптимальный интервал pH 4–7 независимо от природы растворителя. Нижняя граница определяемых концентраций составляет 0,1 мг/литр, длительность анализа – 20 мин.

В работе [57] предложен новый метод экстракционного концентрирования НП для анализа в потоке природных и сбросных вод. Концентрирование осуществляют в экстракционно-хроматографической колонке, концентрат элюируют экстрагентом с последующим отделением экстракта от водной фазы на хроматомембранной ячейке. Возможности метода проиллюстрированы на примере проточно-инжекционного определения НП в природных водах. Предложенная схема, включающая экстракционно-хроматографическое концентрирование и хроматомембранное отделение экстракта, может быть адаптирована к любой экстракционной системе, применяемой в экстракционно-фотометрических и экстракционно-люминесцентных методах анализа.

Метод ИК-спектроскопии.

Для мониторинга нефтяных УВ наиболее распространен метод ИК-спектрометрии [9], который позволяет определять сумму алифатических УВ и ПАУ. При этом измеряют содержание как нефтяных УВ антропогенного происхождения, так и продуцируемых морскими организмами [2].

Соответствующие методики анализа основаны на экстракции НП из пробы органическим растворителем (CCl4 или хладон 113), очистке экстракта от полярных соединений методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и последующей регистрации ИК-спектра в области 2700–3200 см-1, обусловленного валентными колебаниями CH3- и CH2-групп алифатических и алициклических соединений и боковых цепей ароматических углеводородов, а также связей CH ароматических соединений.

Метод может быть реализован как в варианте регистрации спектра поглощения в указанной области с помощью традиционного или Фурье-спектрометра, так и в более простом варианте, при котором используется анализатор, измеряющий интегральное поглощение в области 2900–3000 см-1, в которой наблюдаются наиболее интенсивные полосы, соответствующие асимметричным валентным колебаниям групп CH_3 и CH_2 [52].

В работе [58] развит новый метод раздельного определения содержаний ароматических и алифатических составляющих нефтезагрязнений вод на основе измерения интегральных интенсивностей поглощения единого ИК спектра – метод ИИИ, который позволяет ограничиться одним и тем же прибором, пробоподготовкой, образцами, растворами, кюветами и т.п. как для ароматических, так и для алифатических компонентов.

ИК-спектроскопия применима для анализа природных вод и промышленных стоков при концентрации нефтяных углеводородов от 0,1 до 50 мг/литр (при использовании кюветы с длиной оптического пути 10 мм), не требует отгонки растворителя и нагрева экстракта, что исключает потерю УВ с низкой температурой кипения [19].

Преимущество метода ИК-спектроскопии – меньшие потери легких фракций, чем при определении НП другими способами [22]. Нижняя граница диапазона измерения – 0,05 мг/литр. Основное достоинство метода – слабая зависимость аналитического сигнала от типа нефтепродукта, составляющего основу загрязнения пробы.

Трудности, возникающие при использовании этого метода, связаны с мешающими влияниями липидов и других полярных соединений при их высоком содержании, при котором оказывается исчерпанной емкость хроматографической колонки, применяемой для очистки экстракта. Основной недостаток метода – его неэкологичность, обусловленная применяемыми высокотоксичными растворителями. В силу указанных причин можно прогнозировать, что уже в ближайшие годы неизбежна замена ИК-спектроскопии другими методами, в первую очередь методом газовой хроматографии.

Для выполнения анализа применяются ИК-спектрометры с разверткой спектра в области 2500–3300 $см^{-1}$ (3,3–4 мкм), например ИКС-29, ИКС-14, либо анализаторы (измерители НП) типа АН-1, концентратомера КН-2.

В Методическом указании [6] изложена ИК-фотометрическая методика количественного химического анализа проб питьевых, природных и очищенных сточных вод для определения в них массовой концентрации НП в диапазоне концентраций от 0,02 до 2,00 мг/литр. В России ИК-спектроскопический метод стандартизован для анализа питьевых вод [30], а также изложен в ряде нормативных документов на методики выполнения измерений [33, 36, 59].

Методики определения НП в ООС, основанные на гравиметрии, УФ-спектрофотометрии, флуориметрии и ИК-спектрометрии, позволяют получить информацию о суммарном содержании неполярных и малополярных УВ нефтяного происхождения. Однако с помощью этих методов нельзя идентифицировать индивидуальные углеводороды НП [22].

Такую задачу решают с помощью **газовой хроматографии (ГХ),** которая принадлежит к самым эффективным методам обнаружения не только нефтепродуктов, но и источника их поступления в окружающую среду [20]. Метод ГХ основан на разделении углеводородов нефти на неполярной фазе в режиме программирования температуры. Нефтепродукты экстрагируют из пробы CCl4 или гексаном, полученный экстракт очищают методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия и очищенный экстракт анализируют. Аналитическим сигналом является суммарная площадь пиков на хроматограмме, начиная с пика н-декана ($C_{10}H_{22}$) и кончая пиком н-тетраконтана ($C_{40}H_{82}$). Градуировка проводится с использованием смеси дизельного топлива и смазочного масла [53].

Нижняя граница диапазона измерений согласно стандарту ISO 9377-2:2000 составляет 0,1 мг/литр, хотя известны методики ГХ определения НП, в которых эта граница составляет 0,02 мг/литр. Таким образом, метод ГХ пригоден для анализа проб, содержащих нефтепродукты на уровне ПДК. Продолжительность регистрации хроматограммы составляет 20–30 мин [52]. Авторами [60] разработан способ определения НП, включающий экстракцию гексаном, упаривание экстрагента и газохроматографическое детектирование анализируемых компонентов в концентрате. Предлагаемый способ определения НП имеет достаточно низкий предел обнаружения (0,01–0,03 мг/литр при люминесцентном детектировании) и позволяет надежно контролировать качество природной и питьевой воды. Способ рекомендуется для санитарно-токсикологического анализа природных и очищенных сточных вод.

В работе [61] с целью уменьшения времени выхода тяжелых углеводородов, содержащихся в пробах НП, использована спиральная поликапиллярная колонка с достаточно тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы OV-1 (0,1 мкм). Колонка установлена в защитную металлическую кассету и снабжена гибкими кварцевыми капиллярами для присоединения к инжектору и к детектору хроматографа. Использование предложенного метода позволяет сократить время анализа не менее чем в два раза.

Разработана [62] методика определения следовых количеств НП в воде методом ГХ с водяным паром в качестве газа-носителя с предварительной твердофазной микроэкстракцией. Относительная погрешность не более ±25% в диапазоне концентраций НП 0,05–0,5 мг/литр.

Газовая хроматография с масс-спектральным детектором [63] позволяет не только определять суммарное содержание НП (как другие методы), но и идентифицировать и определять количественно индивидуальные углеводороды, входящие в состав нефтепродуктов. Последнее обстоятельство дает возможность более реально обнаружить источник нефтяного загрязнения (определить тип и марку НП) и принять меры к ликвидации последствий загрязнения [22].

Газохроматографическая методика была разработана и успешно применялась в системе контрольных лабораторий Мосводоканала в 1985–1995 гг. [64], аттестована Госстандартом РФ [49] и является наиболее надежным и информативным способом определения НП в любых природных и сточных водах, а также в питьевой (водопроводной) воде [22].

Предложен оригинальный метод идентификации нефтепродуктов по хроматографическим спектрам (“отпечаткам пальцев”) [21], который сертифицирован Госстандартом России (1994г). Метод не только позволяет надежно определить конкретный нефтепродукт, но и обнаружить источник загрязнения [20].

Метод определения индекса жидких НП с помощью жидкостной экстракции и газовой хроматографии устанавливает международный стандарт ISO 9377-4 [65]. Метод применим к питьевой воде, поверхностным, сточным водам и сточным водам после обработки и позволяет определить индекс жидких НП в концентрациях свыше 0,1 мг/литр [19].

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

В работе [66] для определения НП в природных и минеральных водах предложен способ, включающий экстракцию гексаном, сорбционную очистку концентрата, люминесцентное обнаружение, газохроматографическую идентификацию и детектирование. Метод позволяет обнаруживать НП на уровне ПДК и устанавливать их сортовую принадлежность (бензин, керосин, лигроин, дизельное топливо, мазут, смазочные масла). Авторами предложен внутренний стандарт для анализа минеральных вод нефтегазоносных регионов Украины. Способ апробирован при определении углеводородов нефти антропогенного происхождения, а также при исследовании лечебно-столовых вод Украинских Карпат и Закарпатья.

Метод канальной тонкослойной хроматографии используют для определения НП в полевых условиях [8]. Сущность метода заключается в экстрагировании НП тетрахлоридом углерода. Порцию экстракта 20–100 мкл вносят в нижнюю расширенную часть "канала", выделенного на пластинке для ТСХ. Пластинку обрабатывают хлороформом в закрытой камере, высушивают на воздухе и подвергают действию паров йода. В границах "канала" углеводороды обнаруживают в виде прямоугольного коричневого пятна, площадь которого оценивают визуально. Нижняя граница концентраций, определяемых этим методом, равна 1 мг/литр.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Практически в единственной книге [67] (из всех рассмотренных в данном обзоре) систематизированы вопросы дистанционного мониторинга ООС при их загрязнении НП и методов биоиндикации и биотестирования почв.

Освещены возможности методов активного (лидары, лазеры) и пассивного (тепловизионные системы, многоспектральные сканеры, тепловизоры, СВЧ-радиометрия и др.) зондирования, которые позволяют обнаруживать (а в некоторых случаях измерять толщину) пленки нефти на поверхности воды и почвы. Эти методы незаменимы в экомониторинге для "быстрого реагирования" в случае аварий на танкерах и нефтепроводах, особенно в труднодоступных районах, но малопригодны для целей идентификации и количественного определения.

Для экспрессной оценки интегральной загрязненности почв нефтепродуктами достаточно чувствительны биотесты, основанные на контроле процессов подавления активности почвенных ферментов (уреаз). Такие способы не только позволяют оценить степень загрязнения почвы, но и прогнозировать ее способность к самоочищению.

Идентификация нефтяных загрязнений

Идентификация НП представляет собой сложную задачу из-за переменного состава нефтей, меняющегося в широких пределах, а так же вследствие изменения состава НП в окружающей среде в результате биодеградации, выветривания, фоторазложения и др. факторов. Поэтому проблеме идентификации НП в воде и других объектах окружающей среды всегда уделялось большое внимание [2, 68-70].

В работе [71] рассмотрены аналитические признаки, характерные для НП в объектах окружающей среды. Совокупность структурных признаков позволяет с большой достоверностью судить о нефтяном происхождении соответствующих загрязнений.

Авторами [68] на основе теории вероятности и распознавания образов предложена методика идентификации источников загрязнения водной среды НП с использованием спектров или хроматограмм низкого разрешения. Методика обеспечивает объективные вероятностные оценки совпадения профилей на спектрах и хроматограммах нефтепродуктов с помощью тонкослойной и жидкостной хроматографии.

Разработанная процедура идентификации предложена, главным образом, для акваторий портов, где возможно достаточно быстрое обнаружение разливов НП и отбор пробы (деградация НП в морской среде, особенности отбора проб и пробоподготовки в статье не рассматриваются).

Вопрос идентификации источников нефтяных загрязнений обстоятельно рассмотрен в обзоре [1]. По данным Агентства охраны окружающей среды США (EPA, Environmental Protection Agency) для определения суммарного содержания нефтяных углеводородов нормативной документацией преимущественно рекомендованы методы гравиметрии (для донных отложений, природных и сточных вод с пределами обнаружения 5–10 мг/л), ИК-спектроскопии (почвы, воды с ПО = 0,1–0,2 мг/л), капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным или масс-спектральным детектором (воздух атмосферный и рабочей зоны, воды, почвы, ткани рыб, птиц, моллюсков, кровь с ПО до 0,1 ppm). Практически для всех объектов используют предварительную пробоподготовку, как правило, жидкостную (в том числе сверхкритическую) или твердофазную экстракцию определяемых НП с последующим разделением экстрактов на колонках с силикагелями или выпариванием растворителя [72].

Стандартные образцы состава НП

Метод ИК-спектроскопии (как любой другой неабсолютный метод анализа) требует обязательной градуировки средств измерений с использованием стандартных образцов состава. Стандарт ISO 9377-2 [53] рекомендует применять для калибровки ИК-спектрометров реальные нефтяные стандартные образцы, приготовленные пропусканием через флорисил исследуемых НП и разбавлением их точного объема хладоном [19]. В России используют стандартные образцы, приготовленные на основе так называемой трехкомпонентной смеси (37,5% гексадекана, 37,5% 2,2,4-триметилпентана (изооктана) и 25% бензола по массе). Эту смесь часто называют смесью Симарда. Для самостоятельного ее приготовления пригодны следующие рекомендации. Готовят стандартную смесь, состоящую из 1,5 см3 гексадекана, 1,5 см3 изооктана и 1 см3 бензола. 0,25 см3 этой смеси растворяют в четыреххлористом углероде в мерной колбе на 25 см3. Полученный основной стандартный раствор (ОСР) содержит 7,7 мг "нефтепродуктов" в 1 см3. Затем 0,25 см3 ОСР разводят до 25 см3 CCl_4 в мерной колбе. Полученный раствор имеет концентрацию 0,077 мг/см3 и служит рабочим стандартным раствором.

Смесь ГОИН. Смешивают 0,3 см3 (0,23 г) гексадекана и 1,8 см3 (1,65 г) диоктилсебацината. ОСР с концентрацией "нефтепродуктов" 7,7 мг/мл готовят растворением 0,2 см3 полученной смеси в CCl4 в мерной колбе на 25 см3. По концентрациям полученные градуировочные растворы на основе смеси ГОИН и смеси Симарда идентичны [9]. В Украине такая смесь известна как созданный в СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины государственный стандартный образец состава нефтепродуктов для ИК-спектроскопии ДСЗУ-022.22-96 с аттестованным содержанием НП 50,0 мг/см^3 [73].

Характеристики некоторых ГСО нефтепродуктов представлены в табл. 4.

ГСО нефтепродуктов в водорастворимой матрице предназначены для аттестации МВИ и контроля показателей точности измерений содержания НП в питьевой, природных и сточных водах спектрофотометрическими, флуориметрическими, хроматографическими, гравиметрическим методами. СО представляет собой раствор индустриального масла И-40А в апротонном органическом растворителе.

ГСО состава раствора нефтепродуктов в гексане предназначен для определения НП в природных и сточных водах фотометрическим или флуоресцентным методами.

ГСО состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в CCl_4 предназначен для определения НП в природных и сточных водах методом ИК-спектроскопии.

Приборы для определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды

Необходимость постоянного и экспрессного контроля загрязнений нефтепродуктами ООС, в том числе "в поле" вне стационарных лабораторий, стимулировала создание разных портативных анализаторов, характеристики которых представлены в таблице 5. Эти приборы, доступные в странах СНГ, основаны преимущественно на принципе ИК-спектроскопии. Их функциональные возможности и метрологические характеристики достаточны для эффективного использования этих анализаторов в системах экомониторинга.

Особенности анализа ООС на содержание НП

Эти особенности преимущественно относятся к предварительным стадиям пробоотбора и пробоподготовки. В случае различных вод и воздуха эти процедуры в достаточной степени унифицированы и их реализация не представляет особых трудностей.

Почва относится к наиболее сложным матрицам в экологическом анализе. Сама почва имеет сложный химический состав, представляет собой рыхлый материал, содержащий минералы, органические вещества (5%), воду и воздух. В почве происходят сложные физико-химические и биологические процессы. В отличие от других ООС (воздуха, воды), где протекают и процессы самоочищения, почва обладает этим свойством в незначительной мере.

При исследовании почвы важным этапом является отбор проб, который в методиках рекомендован в соответствии с ГОСТ 17.4.4.02-84 [74]. Точечные пробы отбирают методом конверта, по диагонали или другим способом, исходя из того, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов. Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределенных НП точечные пробы отбирают послойно на глубине 0; 5 см и 5; 20 см массой до 0,2 кг [24]. Из-за неравномерного распределения ПАУ и других загрязнителей в почве достаточно трудно приготовить гомогенную пробу. Обычно избегают механического измельчения почвы, особенно размола, из-за опасности загрязнений и перекрестных загрязнений, а также из-за потерь (при повышении температуры и площади поверхности). Однако в некоторых случаях измельчения почвы избежать нельзя [3].

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

Таблица 4. Государственные стандартные образцы состава нефтепродуктов

№ ГСО	Массовая Концентрация	Допускаемые относит. погрешности при P=0,95, %	Срок годности, лет	Состав	Фасовка
Нефтепродукты (углеводороды)					
7248-96	50,00 мг/см^3	абсолют. погрешн. 0,2 мг/см^3	2	смесь изооктана (37,5%), гексадекана (37,5%) и бензола (25%) в CCl_4	1,2 см^3
7424-97		абсолют. погрешн. 1,5 мг/см^3			1,5 см^3
7554-99		1,0			5 см^3
7822-2000	50,00 мг	абсолют. погрешн. 0,25 мг			10 см^3
Нефтепродукты					
7422-97	1,00 мг/см^3	0,2	3	масло турбинное Т-22 в гексане	5 см^3
7950-2001		3,0	2		5 см^3
Нефтепродукты в водорастворимой матрице					
7117-94	мг -//- 0,005 -//- 0,05 -//- 0,1 -//- 0,2 -//- 0,3 -//- 0,5 -//- 1,0 -//- 1,5 -//- 2,5 -//- 3,0 5,0	1,3 1,3 1,1 1,1 1,1 1,1 0,8 0,8 0,8 0,8 0,8	3	образец представляет собой спрессованное в таблетку сухое вещество, на которую нанесено масло турбинное ТП-22	таблетка
8646-2005 8647-2005 8648-2005 8649-2005 8650-2005 8651-2005 8652-2005 8653-2005 8654-2005	0,005 мг/см^3 0,01 0,05 -//- 0,1 -//- 0,25 -//- 0,5 -//- 1,0 -//- 3,0 -//- 5,0 -//- -//-	1.5 1,5 1,5 0,5 1,0 0,5 0,5 0,5 0,5	2	индустриальное масло И-40А в апротонном органическом растворителе	1,2 см^3

Таблица 5. Приборы для определения НП в объектах окружающей среды

Марка прибора	Прибор, назначение	Принцип работы	Диапазон измерения массовых концентраций НП	
			вода, мг/литр	почва, донные отложения, мг/кг
ОСМА-310 (HORIBA)	Анализатор НП в воде	ИК-спектроскопия	0–200	–
ОСМА-350 (HORIBA)	Анализатор НП в воде и почве	ИК-спектроскопия	0–200	0–1000
НЕВОД	Анализатор НП в питьевых, природных и сточных водах, почвах, грунтах и донных отложениях.	ИК-фотометрия	0,04–1000	20–10000
АН-2	Лабораторный анализатор содержания НП в питьевых, природных, технологических и сточных водах, почвах и грунтах	ИК-фотометрия	0,05–1000	0,005–10%масс
ИКАН-1	Анализатор НП в природных и сточных водах	ИК-фотометрия	0,04–1000	20–10000
ИКФ-2А	Концентратомер НП в воде, почвах и донных отложениях	ИК-фотометрия	3–150 МОК 0,03	МОК 0,03
КН-2	Концентратомер НП в питьевых, природных, очищенных сточных водах, почвах и донных отложениях	ИК-спектрофотометрия	0.02–50	50–100000
КН-2м	Концентратомер НП в питьевых, природных, сточных водах, почвах и донных отложениях	ИК-спектрофотометрия	0,02–100	50–100000
ИКН-025	Концентратомер НП в воде и почве	ИК-спектрометрия	2–500 ПО 0,02	–
МИКРАН-1	Инфракрасный анализатор НП. Определение НП в питьевых, природных и сточных водах, почвах, илах и твердых отходах.	ИК-спектрометрия	0–100; 0–1000 предел обнаружения 0,02 мг/литр	
МИКРАН-2	Инфракрасный анализатор НП. Определение НП в воде, почве, твердых отходах.	ИК-спектрометрия	предел обнаружения 0,01 мг/литр	
МИКРАН-3	Инфракрасный анализатор НП. Определение НП в воде, почве, твердых отходах.	ИК-спектрометрия	предел обнаружения 0,005 мг/литр	
ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1201	Определение в воде и почве	ИК Фурье-спектрометрия	<0,01 мг/литр	
ЯМР анализатор "Хроматэк Протон 20 М"	Определение загрязненности воды и почв нефтепродуктами	ЯМР-спектроскопия	–	–
Флюорат-02	Анализатор НП в пробах воды	Флуориметрия	0,05–50	–
Датчик для выявления загрязненности воды НП (**Mitsubishi Electric)**	Датчик определения НП в воде	Кварцевый кристалл и специальная пленка из сополимера, чувствительная в воде к бензину, керосину, дизельному топливу.	–	–

© И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

Как отмечено в работе [75], в настоящее время методы количественного определения нефтяных компонентов в почвах разработаны недостаточно. Не существует универсального метода, удовлетворяющего требованиям доступности, безопасности, экспрессности и т.д.

Образцы сравнения для определения НП в почвах отсутствуют.

В работе [76] для извлечения НП из почвы навеску пробы 0,5–5,0 г (использование навесок выше 5,0 г нежелательно из-за затруднения экстракции НП) помещают в коническую колбу и добавляют 10 см3 гексана, встряхивают на механическом встряхивателе в течение 10–15 мин (при комнатной температуре извлекается 95–97% НП). Полученный экстракт фильтруют через фильтр “белая лента” в мерную колбу на 25 см3. Экстракцию повторяют еще 2 раза порциями гексана 10 и 5 см3. Раствор в мерной колбе доводят гексаном до метки, перемешивают и фотометрируют при 200, 225 и 250 нм. Этот экспрессный и чувствительный спектрофотометрический метод позволяет определять разнообразные НП и их смеси в почвах после экстракционного извлечения гексаном. Относительные стандартные отклонения составляют 10%, 8% и 5% при содержании НП 70, 300 и 600 мг/кг соответственно.

ВЫВОДЫ

Для определения нефтепродуктов в объектах окружающей среды различной научно-технической и нормативно-аналитической документацией рекомендованы гравиметрический, ИК-спектроскопический, флуориметрический и газохроматографический методы анализы, которые в достаточной степени обеспечены в методическом, метрологическом и аппаратурном плане. Наиболее широко применяют для определения обобщенного показателя “нефтепродукты” гравиметрию и ИК-спектроскопию. Эти методы недостаточно чувствительны и проблемны для определения НП на уровне и ниже ПДК. Масштабы применения ИК-спектроскопии будут существенно ограничены из-за запрета во всем мире производства CCl_4.

Высокочувствительный флуориметрический метод, в котором аналитический сигнал определяют только ароматические углеводороды (но не насыщенные УВ, составляющие основную часть НП), не может быть использован для массового экологического контроля. Можно утверждать, что в контроле загрязнений ООС нефтепродуктами наиболее востребованным и эффективным будет метод капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным или масс-спектральным детекторами, который позволяет не только достигать необходимой чувствительности, но и определять широкий спектр индивидуальных компонентов НП. В большинстве случаев это необходимое и достаточное условие для решения сложных задач идентификации нефтяных загрязнений.

Работа выполнена в рамках научного проекта “Определение ртути и других токсикантов в объектах окружающей среды экологически чистых и антропогенно нагруженных районов северного Причерноморья” Комплексной программы НАН Украины “Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродский Е.С., Савчук С.А. Определение нефтепродуктов в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. − 1998. − 53, №12. − С. 1238-1251.

2. Немировская И.А., Аникиев В.В., Теобальд Н., Раве А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа // Журн. аналит. химии. − 1997. − 52, №4. − С. 392-396.

3. Фомин Г.С., Фомин А.Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам. Справочник. – М.: Протектор, 2001. – 304 с.

4. Израэль Ю.А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. – Л.: Гидрометеоиздат, 1988. – 528 с.

5. Патин С.А. Экологические проблемы освоения нефтегазовых ресурсов морского шельфа. – М.: ВНИРО, 1997. – 350 с.

6. МУК 4.1.1013-01. Определение массовой концентрации нефтепродуктов в воде. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2001. − 15 с.

7. Химическая энциклопедия: в 5 т.: Т.3.– М.: Большая Российская энцикл., 1992. – 641 с.

8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448с.

9. Руководство по химическому анализу морских вод. РД 52.10.243-92 – СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. − 264 с.

10. Петров С.И., Фула А., Василенко П.А., Жалнина Т.И., Любименко В.А. ИК-спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в воде с предварительным концентрированием методом твердофазной экстракции // Журн. аналит. химии. − 1998. − 53, №11. − С. 1194-1198.

11. Current R.W., Tilotta D.C. Determination of total petroleum hydrocarbons in soil by on-line supercritical fluid extraction-infrared spectroscopy using a fiber-optic transmission cell and a simple filter spectrometer // J. Chromatography A. – 1997. – 785, № 1–2. – P. 269-277.

12. Liang Shijiang, Tilotta D.C. Determination of total petroleum hydrocarbons in soil by dynamic online supercritical fluid extraction with infrared photometric detection // J. Chromatography A. – 2003. – 986. – P. 319–325.

13. Куцева Н.К., Карташова А.В., Чамаев А.В. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды // Журн. аналит. химии. − 2005. – 60, №8. − С. 886–893.

14. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.

15. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем / Под ред. М.А. Глазовской. – М.: Наука, 1988. – 254 с.

16. Клімова Н. Деякі питання методики оцінки стану забруднення ґрунтів унаслідок нафтогазовидобутку // Вісник Львів. ун-ту. Серія географічна. − 2006. − Вип. 33. − С. 144–151.

17. Рогозина Е.А. Актуальные вопросы проблемы очистки нефтезагрязненных почв // Нефтегазовая геология. Теория и практика. − 2006. − 1. − С. 1–11. (http:// www.ngtp.ru).

18. Руководство по методам химического анализа морских вод / Под ред. С.Г. Орадовского. – Л.: Гидрометеоиздат, 1977. – 208 с.

19. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ВНИИстандарт, 1995. − 618 с.

20. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. – СПб: Анатолия, 2000 – 432 с.

21. Другов Ю.С., Зенкевич И.Г., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды, почвы и биосред. Практическое руководство. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 752 с.

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

23. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. – Ростов-на-Дону: НОК, 2008. – 228 с.

24. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. 3-е изд., доп. и перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009 – 855 с.

25. Другов Ю.С., Родин А.А. Мониторинг органических загрязнений природной среды. 500 методик. Практическое руководство. – 2-е изд., доп. и перераб. – БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2009 – 893 с.

26. ASTM D5412-93(2000) Standard Test Method for Quantification of Complex Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures or Petroleum Oils in Water.

27. ASTM D4281-95(2001) Standard Test Method for Oil and Grease (Fluorocarbon Extractable Substances) by Gravimetric Determination.

28. ASTM D5765-95(2001) Standard Practice for Solvent Extraction of Total Petroleum Hydrocarbons from Soils and Sediments Using Closed Vessel Microwave Heating.

29. ASTM D3921-96(2003)e1 Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water.

30. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов.

31. ГОСТ Р 52406-2005. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии.

32. РД 39-0147098-015-90, п. 4.1. Весовой метод определения содержания НП в почве. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтегазпрома; п. 4.3. Методика (ИК) спектрометрического определения НП.

33. РД 52.24.476-95. Методические указания. ИК-фотометрическое определение нефтепродуктов в водах.

34. РД 52.18.575-96. Методические указания. Определение валового содержания нефтепродуктов в пробах почвы методом инфракрасной спектрометрии. Методика выполнения измерений. Москва, 1999.

35. РД 52.18.647-2003. Методические указания. Определение массовой доли нефтепродуктов в почвах. Методика выполнения измерений гравиметрическим методом.

36. ПНД Ф 14.1:2.5-95 (2004). Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИК-спектрометрии. ФГУ "ФЦАО" ("ЦЭКА").

37. ПНД Ф 13.1:3.1-96. Методика выполнения измерения объемной доли углеводородных компонентов нефти в смеси с воздухом методом газовой хроматографии и определение давления насыщенных паров нефтепродуктов. АО "КУБАНЬ-ЭКО", ПНУ "Оргнефтехимзаводы".

38. ПНД Ф 14.1:2.62-96 (2004). Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием. ФГУ "ФЦАО" ("ЦЭКА").

 © И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк

39. ПНД Ф 14.1:2.116-97 (2004). Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных и сточных вод методом колоночной хроматографии с гравиметрическим окончанием. ФГУ "ФЦАО" ("ЦЭКА").

40. ПНД Ф 14.1:2:4.128-98 (2002). Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" (взамен ПНД Ф 14.1:2:4.35-95). НПФ "Люмекс".

41. ПНД Ф 16.1:2.2.22-98 (2005). Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии. Тюменский гос. университет.

42. ПНД Ф 16.1:2.21-98 (с изм.). Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом с использованием анализатора жидкости "Флюорат-02". НПФ "Люмекс".

43. ПНД Ф 14.1:2:4.168-2000 (2004). Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом ИК-спектрометрии с использованием концентратомера КН-2. ПЭП "Сибэкоприбор", Новосибирский институт органической химии.

44. ПНД Ф 16.1.38-2002. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газожидкостной хроматографии. Экспертно-аналитический Центр "Экотерра".

45. ПНД Ф 16.1.41-2004. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах почв гравиметрическим методом. ФГУ "ФЦАО".

46. ПНД Ф 13.1.59-07. Методика выполнения измерений массовых концентраций суммы предельных углеводородов (С12-С19) с использованием универсального одноразового пробоотборника в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны, воздухе рабочей зоны и промышленных выбросах производств, связанных с получением, хранением и транспортировкой нефтепродуктов. НИИ Атмосфера.

47. УНИИМ №224.01.05.235/2004. Методика выполнения измерений массовых концентраций нефтепродуктов и жиров (при их совместном присутствии) в пробах питьевых, природных и очищенных сточных вод методом ИКС.

48. Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях. №43. / Под ред. С.Г. Орадовского. – М.: Гидрометеоиздат, 1979.

49. Методика выполнения измерений содержаний НП в природных и сточных водах газохроматографическим методом с пламенно-ионизационным детектором. МВИ-05-94. М.: 1994. Система сертификации ГОСТ Р. Центр сертификации воды и метрологического обеспечения экологического мониторинга – АО ЦСВ.

50. МУК 4.1.1262-03. Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации нефтепродуктов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования.

51. МВВ №081/12-0116-03. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової частки нафтопродуктів гравіметричним методом.

52. Гладилович Д.Б. Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах // Партнеры и конкуренты. − 2001. − №12. − С. 11–15. (www.lumex.ru/library/publication1.pdf)

53. ISO 9377-2:2000. Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography.

54. Тематические научно-технические обзоры. Усовершенствование методов очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты. М., 1976.

55. Васильева А.И., Киреева Е.Н., Кантор Л.И., Мельницкий И.А., Труханова Н.В. Нафталин и метилнафталины как индикаторы загрязнения водоисточников нефтепродуктами // Тез. докл. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Москва. − 2007. − С. 1711.

56. Гомеля Н.Д., Калабина Л.В., Хохотва А.П. Экстракционно-спектрофотометрический метод определения суммарного содержания нефтепродуктов в воде // Химия и технология воды. − 1999. − 21, №6. – С. 611–616.

57. Москвин А.Л., Москвин Л.Н., Мозжухин А.В., Фомин В.В. Экстракционно-хроматографическое концентрирование с хроматомембранным отделением экстракта от водной фазы в проточном анализе. Определение нефтепродуктов в природных водах // Журн. аналит. химии. − 1999. − 54, №4. − С. 369–373.

58. Шагидуллин Р.Р., Аввакумова Л.В., Дорошкина Г.М., Селянина С.Г. Определение нефтепродуктов в водах на основе ИК-фурье спектрального комплекса и измерения интегральных интенсивностей полос поглощения νCH // Журн. аналит. химии. − 2002. − 57, №3. − С. 250–256.

59. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. I. Методы химического анализа вод. – М.: СЭВ, 1987 − 831 с.

60. Коренман Я.И., Фокин В.Н. Газохроматографическое определение нефтепродуктов и

летучих фенолов в природных и очищенных сточных водах // Химия и технология воды. − 1993. − 15, №7. − С. 530–533.

61. Рыбальченко И.В., Майорова Н.А., Громов И.А., Андреев С.П., Ефименко А.П. Ускоренное газохроматографическое определение нефтепродуктов в воде // www.lumex.ru/library/publication7.pdf (2003).

62. Чуйкин А.В., Григорьев С.В., Великов А.А. Определение микропримесей нефти в водных образцах хроматографией в потоке водяного пара // Журн. аналит. химии. − 2008. − 63, №7. − С. 734–744.

63. Xie G, Barcelona M.J, Fang J. Quantification and interpretation of total petroleum hydrocarbons in sediment samples by a GC/MS method and comparison with EPA 418.1 and a rapid field method // Anal Chem. – 1999. – 71, № 9. – P. 1899–1904.

64. Смольянинов Г.А., Филиппов Ю.С., Зельвенский В.Ю., Сенин Н.Н., Сакодынский К.И., Артемова И.М. Газохроматографическое определение нефтепродуктов в природных и сточных водах // Журн. аналит. химии. – 1981. − 26, №2. − С. 342–349.

65. ISO/DIS 9377-4:1999. Water quality– Determination of hydrocarbon oil index – Part 4: Method using solvent extraction and gas chromatography.

66. Коренман Я.И., Жилинская К.И., Фокин В.Н. Хроматографическое определение нефтепродуктов в природных и минеральных водах // Химия и технология воды. − 2005. − 27, №2. – С. 163–172.

67. Саксонов М.Н., Абалаков А.Д., Данько Л.В., Бархатова О.А., Балаян А.Э., Стом Д.И. Экологический мониторинг нефтегазовой отрасли. Физико-химические и биологические методы: учеб. пособие. – Иркутск: Иркут. ун-т, 2005. – 114 с.

68. Музалевский А.А. К вопросу об идентификации источников загрязнения водной среды нефтепродуктами // Журн. аналит. химии. − 1999. − 54, №12. − С. 1244–1250.

69. Бродский Е.С., Лукашенко И.М, Калинкевич Г.А., Тибилова Н.И., Залетина М.М. ХМС исследование органических загрязнений р. Москвы // Токсикологический вестник. − 1997. − №4. − С. 19–22.

70. Бродский Е.С., Лукашенко И.М, Калинкевич Г.А., Тибилова Н.И. Антропогенное загрязнение и самоочищение р. Оки // Токсикологический вестник. − 1998. − №3. − С. 21–26.

71. Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Калинкевич Г.А., Савчук С.А. Идентификация нефтепродуктов в объектах окружающей среды с помощью газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии // Журн. аналит. химии. − 2002. − 57, №6. − С. 592–596.

72. Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH) U.S. Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. – 1999. – 315 p. // www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123.pdf.

73. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов, неметаллов и органических токсикантов. – Одесса: "Латстар", 2002. − Вып. 1. – 48 с.

74. ГОСТ 17.4.4.02-84. Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа.

75. Орлов Д.С., Аммосова Я.М. Почвенно-экологический мониторинг и охрана почв / Под ред. Д.М. Орлова и В.Д. Васильевской. – М.: МГУ, 1994. – 272 с.

76. Серегина И.Ф., Окина О.И., Кистанов А.А. Спектрофотометрическое определение нефтепродуктов в почвах // Журн. аналит. химии. − 1999. − 54, №4. − С. 434–440.

 © И.И. Леоненко, В.П. Антонович, А.М. Андрианов, И.В. Безлуцкая, К.К. Цымбалюк