



Определение нефтепродуктов в воде с использованием Флюората-02-5М

Тихомиров Александр Юрьевич

Совместный (пятый) научно-практический семинар
Анализатор жидкости «Флюорат®-02»
как универсальный прибор для контроля
объектов окружающей среды

Санкт-Петербург, 13 – 17 февраля 2017 года



Для успешной работы по определению нефтепродуктов в пробах воды требуется ознакомиться с двумя основными документами:

- ❑ **АНАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ « ФЛЮОРАТ-02 »**
модификация «ФЛЮОРАТ-02-5М» РУКОВОДСТВО ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ
35005.00.00.00.00 РЭ (издание 2014 года), 63 стр.

- ❑ **ПНДФ 14.1:2:4.128-98 « Методика измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02" » М 01-05-2012 (издание 2012 года), 25 стр.**





Настройка прибора

Приступая к измерениям массовой концентрации нефтепродуктов (НП) в пробах воды в первую очередь требуется настроить прибор (при повторном обращении прибор сделает это автоматически).

Для этого надо включить прибор в сеть и после появления на экране заставки последовательно нажать клавиши ENT и ESC.

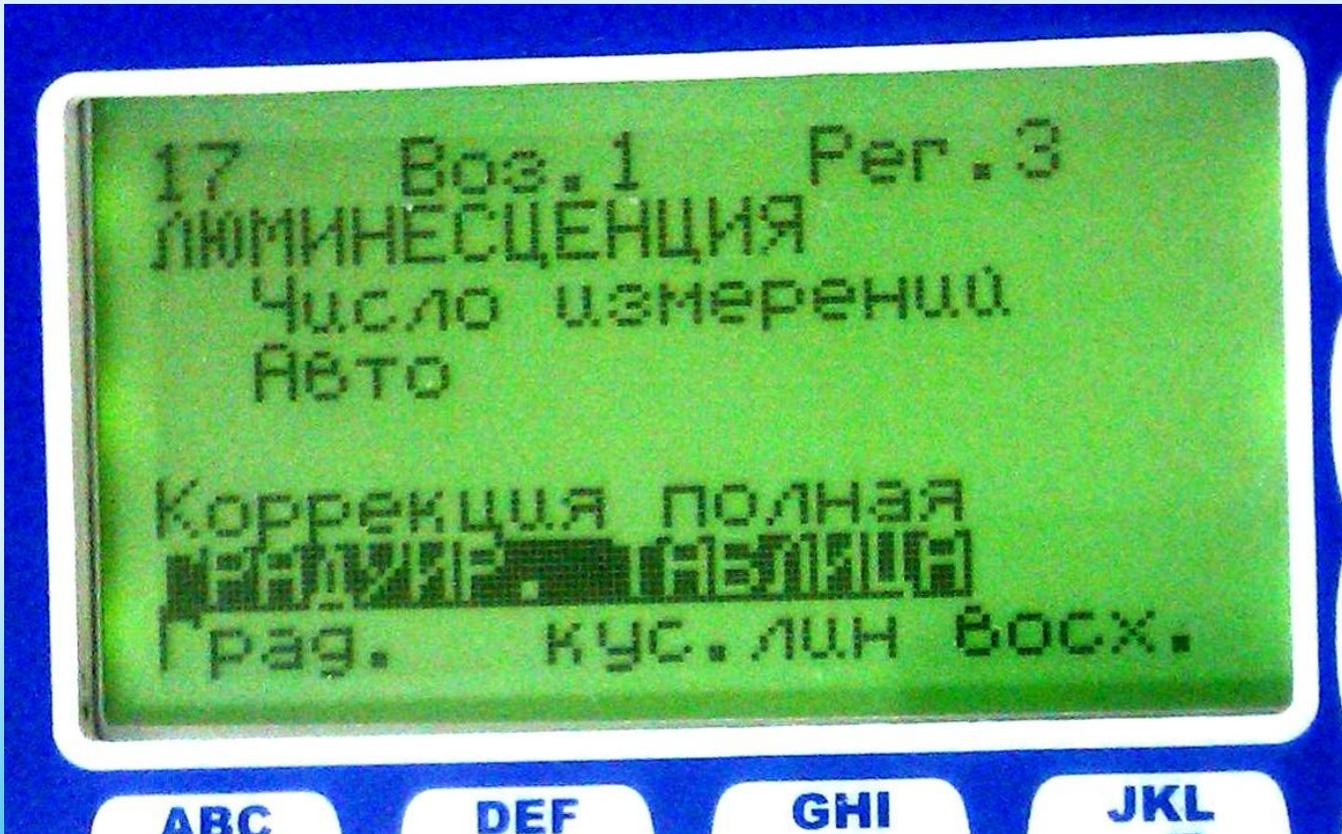
В появившемся окне «Список методик» выделить курсором свободную строку, нажать клавишу F3 и ввести название методики, например НП. После ввода названия нажатием клавиши ENT перейти в основное меню, выделить курсором слово «Установки» и нажать клавишу ENT.

В открывшемся окне «Установки» в соответствии с текстом методики необходимо ввести номера светофильтров возбуждения (№1) и регистрации (№3), а также метод измерения «Люминесценция». Все остальные настройки прибора оставить «по умолчанию».





Правильная настройка окна «Установки» для работы по методике определения НП в воде





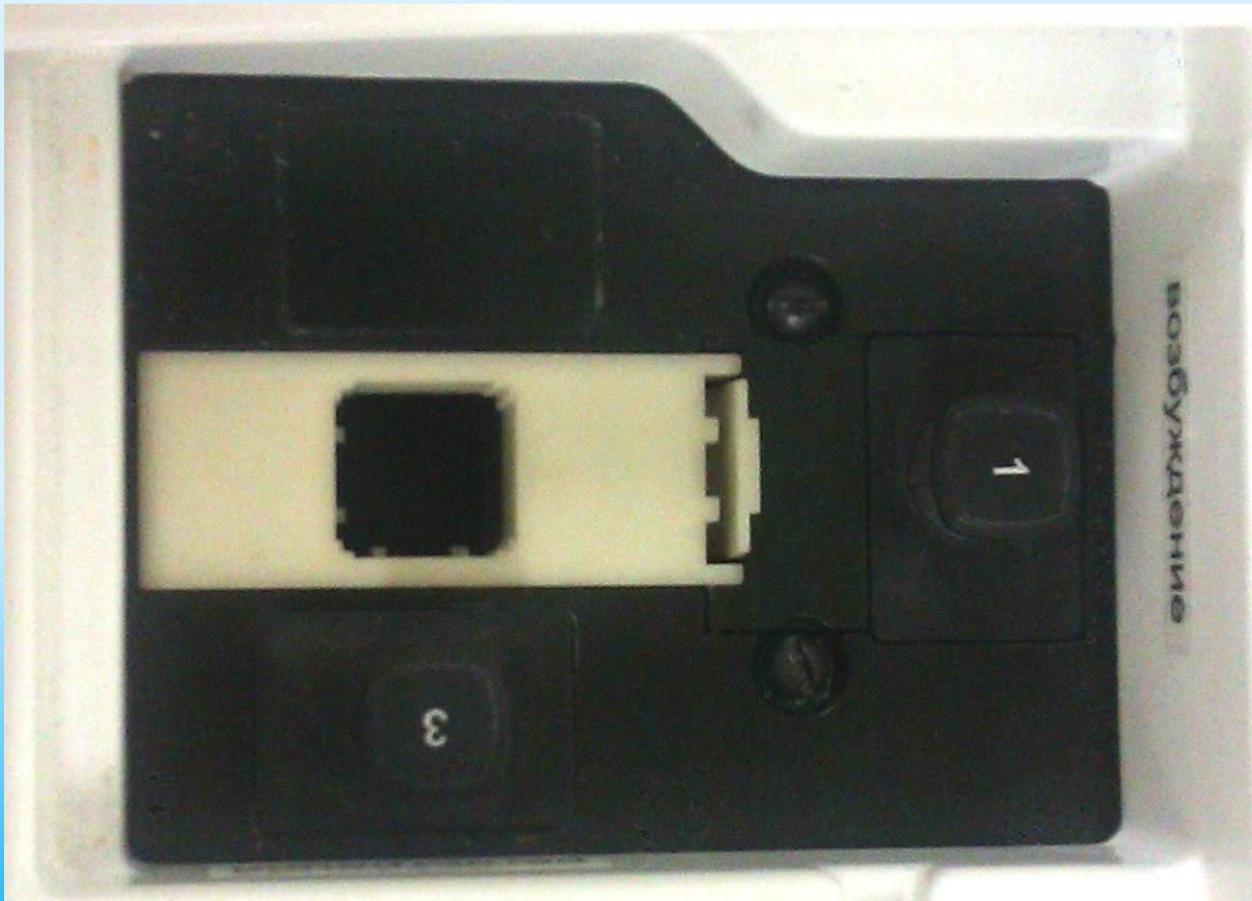
После правильной настройки окна «Установки» нажатием клавиши ENT требуется перейти в окно «Градуировка», выделить курсором цифровую часть параметра С1 и ввести в неё цифру 10. После этого перевести курсор на цифровую часть параметра J0 и подготовить к работе кюветное отделение.

В кюветном отделении необходимо установить вставку для люминесцентных измерений (с квадратным отверстием под кювету К-10), в канале возбуждения светофильтр №1, а в канале регистрации светофильтр №3.





Кюветное отделение Флюората-02-5М
подготовленное к работе по методике
определения НП (вид сбоку)





Кювета для измерений

Кювета К-10 представляет собой прямоугольную конструкцию, склеенную из кварцевого стекла, все четыре боковые грани прозрачные. Используется как для люминесцентных, так и для фотометрических измерений. Внутреннее расстояние между гранями $10 \pm 0,1$ мм, внешние размеры кюветы $12,5 \times 12,5 \times 45$ мм.

На одну из граней нанесена риска или звёздочка, но может быть не нанесено ничего. Риска нужна не для указания уровня жидкости при заполнении кюветы, а для однообразной её установки в кюветном отделении, например риской к себе.

Кювета с похожими размерами, но с двумя прозрачными и двумя матовыми противоположными стенками, предназначена для фотометрических измерений и может быть изготовлена не из кварцевого стекла.



Кюветы люминесцентная (слева) и фотометрическая (справа)





Использование кюветы для измерений

Рекомендуемый уровень заполнения кюветы $2/3$ её высоты.

При правильном заполнении кюветы уровень жидкости должен быть выше окна светофильтра, поставленного рядом с кюветой.

Загрязнения с внешней поверхности кюветы удаляются с помощью чистой материи или бумаги, особое внимание следует обращать на чистоту стенок кюветы на уровне окна светофильтра.

Для экстракционных методик кювету перед измерением требуется заполнить одной из двух фаз. Попадание в кювету другой фазы нежелательно.

Перед заполнением кюветы, а также после измерения кювету требуется помыть и проверить на чистоту.

Для продления срока службы кюветы желательно использовать подставки для кювет.





Заполнение кюветы для измерений НП





Кювета должна устанавливаться в кюветное отделение вертикально и на максимальную глубину





При неправильной установке под углом к вертикали кювета может зависнуть в более высоком положении





Градуировка прибора

При градуировке прибора в кюветное отделение помещают кювету с гексаном и регистрируют значение фонового сигнала J_0 нажатием клавиши ENT. Для проверки правильности результата измерения измеренный гексан выливают, а кювету заполняют новой порцией того же гексана. Вновь измеряют значение фонового сигнала J_0 и сравнивают два результата между собой. Если различие между ними не превышает 10%, то наименьшее значение оставляют в памяти прибора.

Результат измерения первого заполнения кюветы
результат измерения второго заполнения кюветы
результат измерения третьего заполнения кюветы

Пример:

$J_0=0,0060;$

$J_0=0,0048;$

$J_0=\underline{0,0044}.$





После записи сигнала J0 переводят курсор на ячейку со значением параметра J1, в кюветное отделение помещают кювету с градуировочным раствором, содержащим 10 мг/дм^3 НП в гексане и нажимают клавишу ENT. Для проверки правильности результата измерения последовательно нажимают два раза клавишу ESC и два раза клавишу ESC не вынимая кювету из прибора. При правильной записи сигнала J1 результат измерения должен быть равен концентрации НП в гексане (10 мг/дм^3).

Значения параметров C2 - C6 и J2 - J6 градуировочной таблицы должны быть равны нулю.





После измерения раствор НП из кюветы выливается, а кювета может быть быстро отмыта гексаном с контролем её чистоты по показаниям прибора. Признаком чистой кюветы является результат измерения на экране прибора ($C_{\text{изм}}$) не более $0,05 \text{ мг/дм}^3$ НП в гексане.

Пример отмывки кюветы гексаном после раствора НП 10 мг/дм^3 :

Результат измерения первого заполнения кюветы $C_{\text{изм}} = 0,074 \text{ мг/дм}^3$;

результат измерения второго заполнения кюветы $C_{\text{изм}} = 0,004 \text{ мг/дм}^3$;

результат измерения третьего заполнения кюветы $C_{\text{изм}} = 0,002 \text{ мг/дм}^3$.

Подобным образом может быть отмыта и проконтролирована и другая посуда, используемая при анализе на НП и контактирующая с гексаном (колбы, стаканы, пипетки, делительные воронки).





Оценка чистоты используемого гексана

Оценку чистоты используемого гексана осуществляют расчётным методом на основании данных градуировочной таблицы по формуле:

$$C_{\text{мин}} = 0,1 \cdot \frac{J_0}{J_1 - J_0} \cdot C_1$$

где $C_{\text{мин}}$ – наименьшая определяемая концентрация НП в гексане,
 J_0 , J_1 и C_1 – значения параметров градуировочной таблицы.

Пример:

Если $J_0=0,0044$; $J_1=0,1916$; $C_1=10$, то $C_{\text{мин}}=0,024$ мг/дм³ НП в гексане.

Для пробы воды за счёт концентрирования при экстракции эта концентрация будет в 10 раз меньше, то есть $C_{\text{мин}}=0,0024$ мг/дм³ НП в пробе воды.

Если результат расчёта $C_{\text{мин}}$ для пробы воды меньше нижней границы определяемых по методике концентраций (0,005 мг/дм³), то используемый гексан считается чистым. В противном случае гексан требуется заменить, почистить или использовать для грязных проб.





Очистка гексана

Для очистки гексана в лабораторных условиях предлагается использовать два способа: обработка активированным углём и перегонка.

При очистке активированным углём его насыпают в бутылку с очищаемым гексаном в таком количестве, чтобы покрыть дно бутылки. Смесь перемешивают, дают углю осесть, гексан над углём заполняют в кювету и измеряют сигнал J0. Если сигнал J0 после обработки углём уменьшился, то такая очистка считается эффективной. Останется только подобрать время обработки и количество используемого угля. Если же сигнал J0 после обработки углём не уменьшился, то требуется или заменить уголь или увеличить время обработки вплоть до нескольких дней или перейти к очистке методом перегонки.

При очистке гексана методом перегонки требуется собрать специальную установку. Температура кипения гексана 69 °С.



Установка для перегонки растворителей



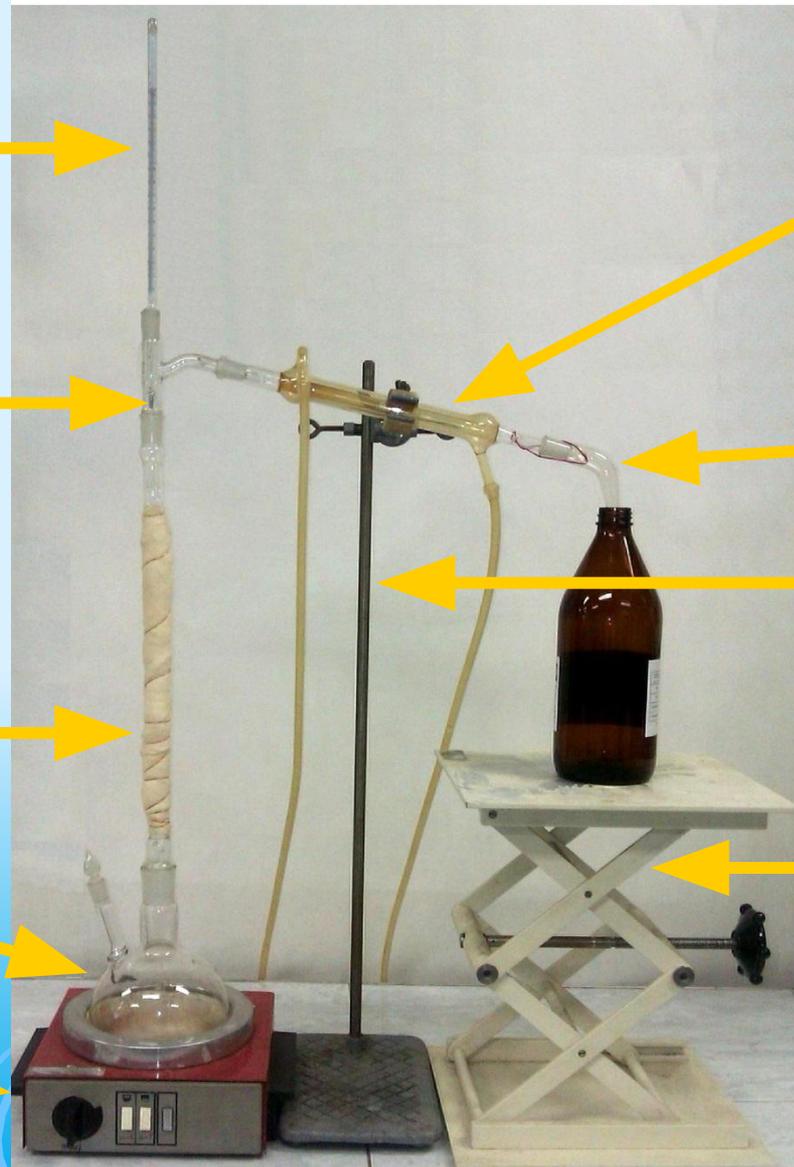
Термометр
Холодильник

Насадка Вюрца

Дефлегматор

Круглодонная
Подъемный
колба

стодик



Аллонж
изогнутый

Химический
штатив
с лапкой



Проверка приемлемости градуировочной характеристики

После построения градуировки приступают к проверке её приемлемости. Для этого используют растворы НП в гексане с концентрациями от 0,05 до 10 мг/дм³. Результат измерения не должен отличаться от результата приготовления более чем на

±35 % в диапазоне от 0,05 до 0,1 мг/дм³ включительно,

±20 % в диапазоне от 0,1 до 0,5 мг/дм³ включительно,

±10 % в диапазоне от 0,5 до 10 мг/дм³ включительно.

Рекомендуется проверку приемлемости начинать от более высокой концентрации НП в гексане и только после получения удовлетворительных результатов контроля переходить к растворам более низких концентраций.

(Для закрепления пройденного материала посмотреть видеофильм).





Работа с пробой

Для работы с пробой предлагается три варианта действий:

1. **Перемешивание пробы в делительной воронке с гексаном в течение 1-3 минут.**

Используется для проб с низким содержанием мешающих веществ или для проб с неизвестным составом.

2. **К пробе сначала добавляется раствор щёлочи, а затем пробу перемешивают с гексаном в течение 1-3 минут. Водный слой удаляют из делительной воронки, а к оставшемуся гексановому слою добавляют раствор соляной кислоты и ещё раз перемешивают.**

Используется для проб с высоким содержанием мешающих полярных веществ. Этот вариант подготовки пробы требует приготовления холостой пробы, результат измерения которой используется при расчётах.





Работа с пробой (продолжение)

3. Очистка гексанового экстракта, полученного по первому или второму варианту обработки пробы, на хроматографической колонке с оксидом алюминия.

Используется для проб с очень высоким содержанием мешающих полярных веществ. Для работы по этому варианту обработки пробы требуется собрать и подготовить хроматографическую колонку. Этот вариант подготовки пробы также требует приготовления холостой пробы, результат измерения которой используется при расчётах.

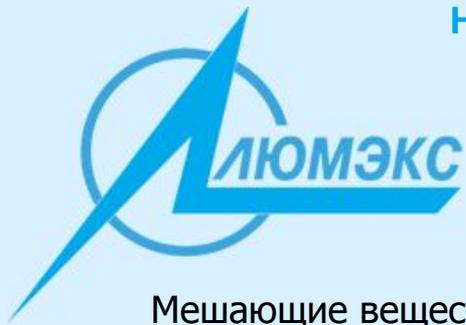




Научно-производственная фирма аналитического приборостроения

Хроматографическая колонка с оксидом алюминия





Влияние мешающих веществ

Мешающие вещества в составе пробы приводят к завышению концентрации НП, понижению коэффициента пропускания измеряемого раствора или к образованию стойкой эмульсии после перемешивания пробы с гексаном.

Примером полярных веществ, завышающих концентрацию НП, являются фенолы. Этот класс веществ обладает схожими спектральными характеристиками что и НП и регистрируется на приборе с использованием тех же светофильтров. Для снижения влияния фенолов на результат измерения НП требуется выбрать второй или третий вариант подготовки пробы.

Примером полярных веществ, присутствие которых приводит к образованию стойкой эмульсии, являются поверхностно-активные вещества. Для снижения влияния поверхностно-активных веществ требуется выбрать второй вариант подготовки пробы.





Пример анализа пробы с высоким содержанием фенолов:

Результат измерения по первому варианту подготовки пробы

$$X=(0,8\pm 0,2) \text{ мг/дм}^3;$$

результат измерения по второму варианту подготовки пробы

$$X=(0,019\pm 0,007) \text{ мг/дм}^3;$$

результат измерения по третьему варианту подготовки пробы

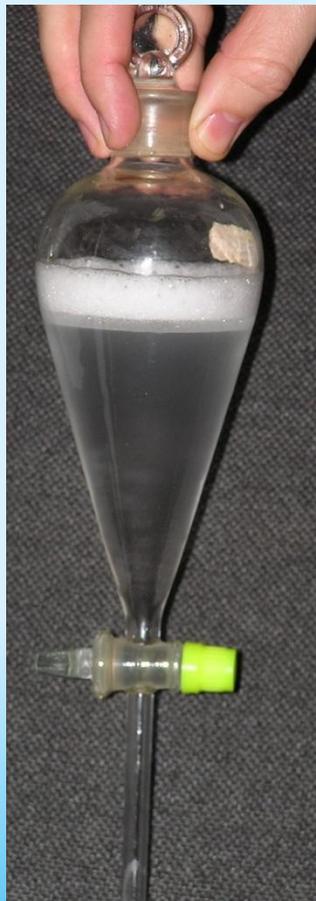
$$X=0,004 < 0,005 \text{ мг/дм}^3.$$



Пример анализа пробы с высоким содержанием поверхностно-активных веществ (второй вариант пробоподготовки):



+10 мл гексана
+20 мл NaOH,
экстракция 3 мин



Через 1 мин



После обработки 10 мл
HCl, через 1 мин