

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

2 (410)

**НАУРЫЗ – СӘУІР 2015 ж.
МАРТ – АПРЕЛЬ 2015 г.
MARCH – APRIL 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і :

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Баешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-нанрк.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail: orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkibayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 410 (2015), 100 – 108

COMPARISON OF SOLID-PHASE MICROEXTRACTION WITH STANDARD METHODS OF DETERMINING THE TOTAL CONTENT OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN SOIL

A. T. Zhuban, M. M. Yelemessova, T. N. Akyzbekova, M. B. Abilev, M. B. Alimzhanova

Al-Farabi Kazakh national university,
Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Kazakhstan

Key words: gas chromatography, soil contamination, petroleum hydrocarbons, solid-phase microextraction.

Abstract. A new method of sample preparation based on solid-phase microextraction was offered in order to improve the existing methodological framework for determination of petroleum hydrocarbons in soil. During determination of oil hydrocarbons in soil by solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with mass-spectrometry (SPME-GC-MS), It was found that oil hydrocarbons are retained well by soil and analysis should be carried out in aqueous medium with addition of 10% isopropyl alcohol. Resulting calibration dependence was linear in the concentration range of 50–1000 mg/kg that allows using it for quantitative determination of oil hydrocarbon in soil. When comparing the method of SPME-GC-MS with standard methods, it was found that SPME method is suited well for extraction of petroleum hydrocarbons from soil and doesn't petroleum to solid-liquid extraction in combination with GC-MS.

УДК 661.6:543.544

ТОПЫРАҚТАҒЫ МҰНАЙ КӨМІРСУТЕКТЕРІНІҢ ЖАЛПЫ МӨЛШЕРІН ҚАТТЫ ФАЗАЛЫ МИКРОЭКСТРАКЦИЯ ЖӘНЕ СТАНДАРТТЫ ӘДІСТЕРМЕН АНЫҚТАУ НӘТИЖЕЛЕРІН САЛЫСТЫРУ

Ә. Т. Жұбан, М. М. Елемесова, Т. Н. Ақылбекова, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Физика-химиялық зерттеу әдістері орталығы, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: қатты фазалы микроэкстракция, газды хроматография, топырақтың ластануы, мұнай көмірсутектері.

Аннотация. Мұнай көмірсутектерін топырақта анықтаудың қазіргі әдістемелік базасын жетілдіру мақсатында сынама дайындаудың жаңа әдісі – қатты фазалы микроэкстракция ұсынылды. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракциямен бірлескен хромато-масс-спектрометрлік (ҚФМЭ-ГХ-МС) әдісімен анықтау кезінде мұнай көмірсутектерін топырақ ұстап тұратыны және анықтауды сулы ортада (10 % изопропил ерітіндісі) жүргізу керектігі анықталды. Жүргізілген зерттеу жұмыстары нәтижесінде 50-1000 мг/кг аралығында алынған градуирлік қисық сызықты болып, топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін сандық анықтауға мүмкіндік береді. ҚФМЭ-ГХ-МС әдісін басқа стандартты әдістермен салыстырғанда ҚФМЭ мұнай көмірсутектерін топырақтан жақсы сорбциялап, нәтижесінде қатты-сұйық экстракциялық әдістен кем бөлмейтіні белгілі болды.

Кіріспе. Қазіргі таңда Қазақстан Республикасының экономикасының тұрақты дамуы табиғи байлықтар қорына, ең алдымен мұнай қорының мөлшеріне байланысты. Мұнайды өндірудің қарқынының артуы, жаңа мұнай кен орындарын ашу және болашақта көмірсутектерді экспорттаушы елдердің алдыңғы қатарына кіру Қазақстан Республикасы Үкіметінің алдына қойған мақсаттарының бірі. Алайда, мұнайды өндіру және өңдеу кен орындары қоршаған ортаға айтарлықтай кері әсерін тигізеді, сол себепті мұнай көмірсутектерінен қоршаған орта нысандарын тазалаудың және анықтаудың тиімді әдістерін даярлауға негізделген зерттеулер жүргізу химик-аналитиктер мен экологтардың маңызды мақсаттарының бірі болып табылады [1].

Тәжірибелік зерттеулер бойынша мұнай өндірісінде барлық өндірілетін мұнай көлемінен 3,5 % жоғалады және бөлінетін ластағыш заттардың 75 % атмосфераға түссе, 20 % су жүйелеріне, 5 % топыраққа түседі.

Мұнай көмірсутектерінің топыраққа түсуі кезінде топырақтың физика-химиялық қасиетінің өзгеруімен қатар, микробиота мен биоценоздың активтілік қабілетінің төмендеуіне алып келеді. Атырау облысының әртүрлі мұнай кен орындарының топырақтарын зерттеу барысында мұнай және мұнай өнімдері топырақтың химиялық және физика-химиялық қасиетіне кері әсерін тигізетіндігі көрсетілді. Доссор, Мақат, Қосшағыл және т.б. мұнай өнеркәсіптеріндегі топырақтың ластану тереңдігі 5-10 метрге дейін жетеді [2, 3]. Осылайша, мұнай топыраққа түскенде, ол көптеген өзгерістерге ұшырайды және топырақ эрозиясы, дефляция, криогенез секілді табиғи процестер орын алады [4, 5]. Топырақтағы мұнай өнімдерінің шектік рұқсат етілген концентрациясы 0,1 мг/кг тең [6].

Қазіргі таңда Каспий маңының шығыс бөлігінің топырағы мұнаймен ластанып және күрделі, көп жоспарлы экологиялық мәселе тудыруда [7]. Мұнаймен ластану көздері ұңғымалардағы, мұнай құбырларындағы және тағы басқа техникалық нысандардағы апаттар болып табылады [8, 9]. Топырақ пен су көздерінің ластануы мұнай өндіруде, тасымалдауда (мұнай құбырларының жарылуы, кездейсоқ төгілулер, көлік құралдарының герметикалығының бұзылуы), қайта өңдеу мен сақтау (сақтайтын орындардағы апат) кезінде болады. Сол себепті осындай ластанулар жағдайында үнемі қоршаған ортаны экологиялық-аналитикалық бақылау жасалып отыруы қажет.

Қоршаған ортадағы мұнай және мұнай өнімдерін талдау әдістерін фотоколориметрлік, хроматографиялық, оптикалық, спектралды, рентгенспектрлік, масс-спектрометриялық, спектроскопиялық, ядролық және электронды парамагнитті резонанс әдістері, комбинацияланған және арнайы химиялық әдістер, титриметриялық, фотометриялық, потенциометриялық, кулонометриялық, кондуктометриялық және т.б. деп бөлуге болады. Аналитикалық әдістің негізгі және қажетті ортасы – үлгіні алдын ала дайындау, анықтауға кедергі болатын бөгде заттардан бөлу, үлгіден талданатын компонентті экстракциялау, концентрлеу және сандық анықтауға ыңғайлы күйге ауыстыру жатады. Бұл саты ең қиын және ұзақ талдауды қажет етеді, ал үлгіні дұрыс дайындау нақты нәтижелер алу үшін керек.

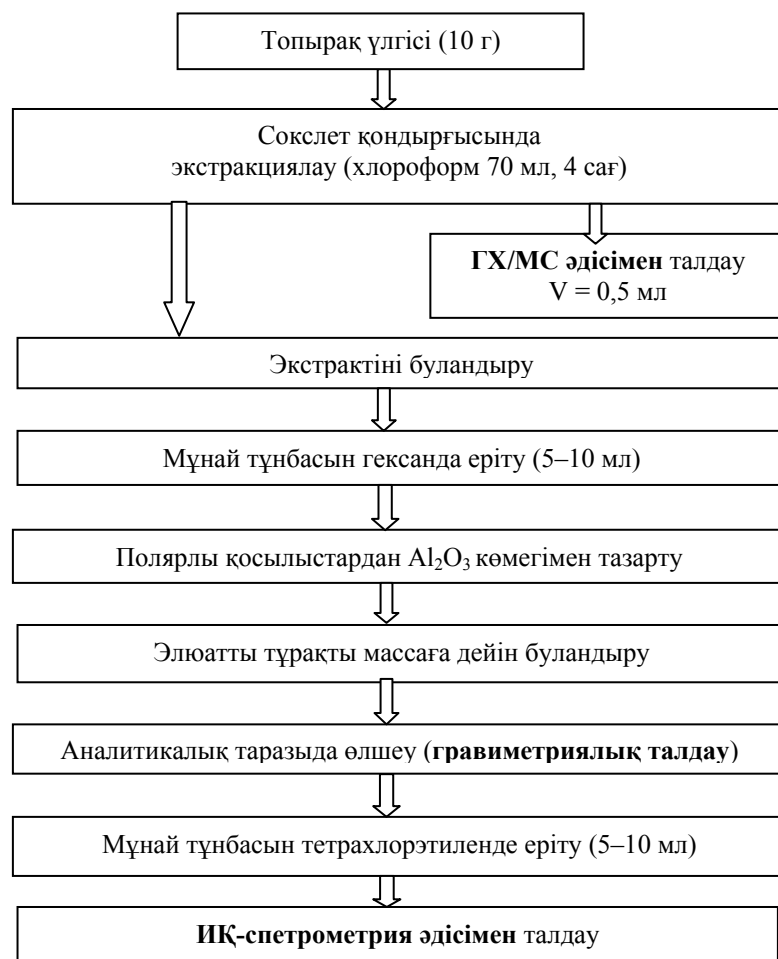
Қазіргі таңда қолданылатын әдістердің [10-17] кемшілігі – уытты органикалық еріткіштердің көп мөлшерде қолдануы, яғни бұл, өз кезегінде, қоршаған ортаның қосымша ластануына алып келеді. Қазіргі таңда уытты заттарды топырақтан және қатты үлгілерден анықтау үшін «жасыл» аналитикалық әдістер кеңінен қолданылуда. Мұндай әдістің бірі – қатты фазалы микроэкстракция әдісі. Әдіс теориясы және ластағыштардың микрокоспаларын әртүрлі матрицалардан бөлу және концентрлеу үшін қолдану мүмкіндіктері [18-20] жұмыстарында көрсетілген. Қатты фазалы микроэкстракция (ҚФМЭ) әртүрлі матрицалардан уытты заттарды бөлудің ең қарапайым, тез және эффективті әдістердің бірі болып табылады. ҚФМЭ әдісі матрицадан ластайтын заттарды полимермен (полидиметилсилоксан – ПДМС, полиакрилат, карбовакс және т.б.) қапталған кварц талшығы бекітілген микрошприц көмегімен алуға негізделген. Сынама даярлаудың ұсынылған техникасы уытты заттарды топырақта, қатты қалдықтарда және полимерлі материалдарда анықтау үшін қолданылады. Қатты фазалы микроэкстракция әдісі газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен біріктіріліп жүргізіледі [21-32]. Әдістің селективтілігі кварц талшығына жабылған жабындының табиғатына негізделген.

ҚФМЭ негізгі артықшылықтары: бөлудің қарапайымдылығы және тезділігі. Сонымен қатар басқа стандартты әдістердегідей уытты еріткіштер (хлороформ, гексан, тетрахлорэтилен) қолданылмайды және бұл әдіс арқылы маңызды ластағыштардың жалпы мөлшерін анықтап қана қоймай, мұнай көмірсутектерінің күрделі қоспалары ішінде жеке органикалық қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді.

Тәжірибелік бөлім

Жұмыста келесі нәтижелер алынған: мұнай көмірсутектерін топырақта анықтау әдістемесінің оңтайлы параметрлері: абсорбциялық жабынды 100 мкм полидиметилсилоксан, экстракция температурасы 95°C, экстракция уақыты 60 с, пре-инкубация уақыты 1800 с; мұнай көмірсутектерінің топырақтағы экстракциясына топырақ ылғалдылығының әсері анықталған; мұнай көмірсутектерін топырақта сандық анықтау үшін сызықты градуирлеу қисығы 0,1–10 мкг/кг алынған. Алайда, әдістеменің анықтау шегі төмен концентрацияларды камтиды, ал стандартты әдістемелерде анықтау шегі 50 мг/кг және 10 000 мг/кг аралығында. Сондықтан осы жұмыстың мақсаты – мұнаймен ластанған топырақ үлгілерін мемлекетімізде белгіленген стандартты әдістемелермен анықтап, ұсынылып отырған ҚФМЭ-ГХ/МС әдістемесінің анықтау шегін 50–10000 мг/кг концентрацияларында жүргізу.

Зерттеу жүргізу үшін концентрациясы 50; 100; 500; 1000; 5000 және 10 000 мг/кг болатындай мұнаймен ластанған топырақ сынамалары дайындалды. Ластанған топырақ үлгілерінен 10 г алынып, Сокслет қондырғысында экстракцияланып, гравиметриялық, ИК-спектрометриялық және газды хроматографиялық әдістермен талдау жүргізілді. Тәжірибе төменде көрсетілген сызбанұсқа бойынша жүргізілді (1-сурет).

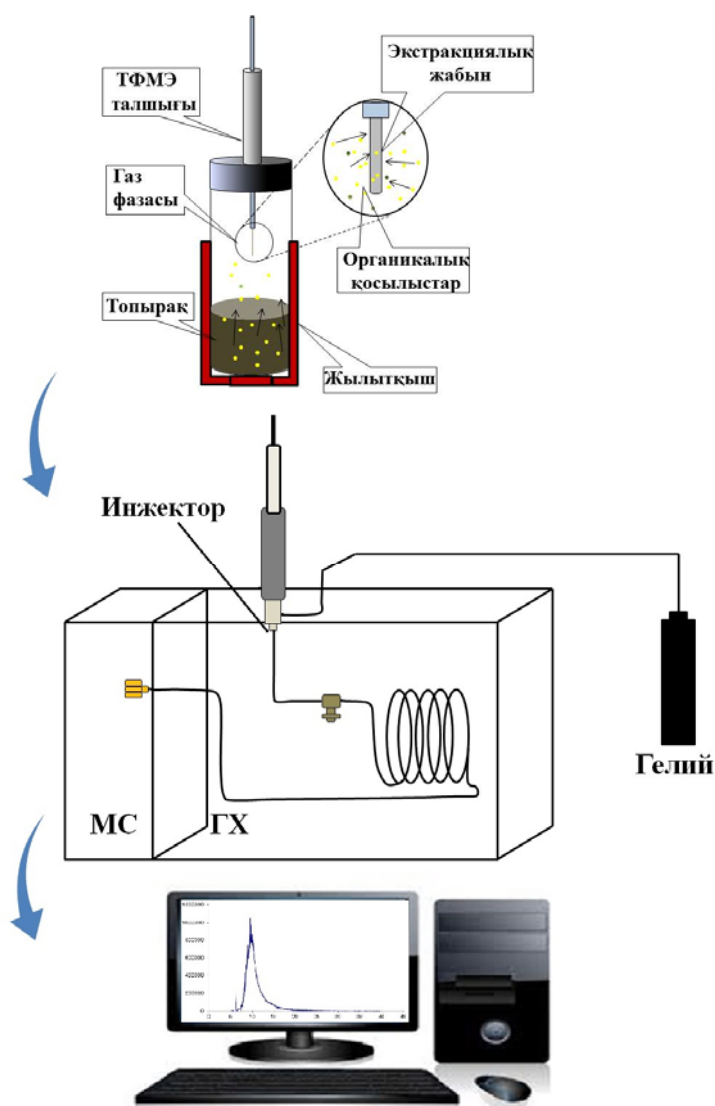


1-сурет – Зерттеуді жүргізу сызбанұсқасы

Мұнай сынамасын талдау Agilent 5973N масс-спектрометрлік детекторлы екі каналды Agilent 6890N газды хроматографында жүргізілді. Газды хроматографтың екінші каналы жалынды-ионизацияланған детектормен жабдықталынған. Сынаманы даярлау және сынаманы енгізу Combi-PAL (CTC Analytics AG) автосамплерінде жүргізілді. Газды хроматографиялық жүйені басқару,

енгізу және хроматографиялық мәліметтерді өңдеуге Agilent MSD ChemStation (версия 1701EA) бағдарламалық жасақтама қолданылды. Мәліметтерді өңдеу үшін аналиттің шығу уақыты, шыңдардың аудандары масс-спектрометрлік детектордың спектральді ақпараттары қолданылды. Алынған масс-спектрлерді анықтау үшін Wiley 7th edition және NIST'02 (жалпы спектрлер саны 550 мыңнан астам) қоры қолданылды.

Қатты фазалы микроэкстракция және газды хроматографиялық масс-спектрометрлік әдіс 2-суретте көрсетілген сатылар бойынша жүргізілді. Талдау нәтижесінде әрбір сынаманың хроматограммалары алынды.



2-сурет – Қатты фазалы микроэкстракция және газды хромато-масс-спектрометрия әдісінің сызбанұсқасы

Мұнай өнімдерімен ластанған топырақ үлгілерінен (6 үлгі) 0,5 г өлшеніп, көлемі 10 мл құтыға енгізіліп ҚФМЭ әдісімен экстракцияланып, ГХ/МС қондырғысында талдау жүргізілді. Талдау сулы (10 % изопропил спиртінің ерітіндісі) және сусыз ортада жүргізіліп, салыстырылды.

Газды хромато-масс-спектрометрлік және қатты фазалы микроэкстракция әдістерімен талдауды жүргізудің параметрлері кестеде көрсетілген.

ГХ/МС әдісімен мұнай көмірсутектерін талдау үшін градуирлеу қисығын тұрғызу үшін көлемі 1,0 мл дихлорэтан ерітіндісінде мұнай өнімдерінің концентрациясы 50; 100; 500; 1000; 5000 және 10000 мг/л болатын стандартты ерітінділер дайындалды.

Қатты фазалы микроэкстракцияның артықшылықтары:

- ✓ Улы органикалық еріткіштер қажет емес;
- ✓ Аналиттің концентрлену дәрежесі жоғары;
- ✓ Автоматтандырылу мүмкіндігі бар;
- ✓ Экстракцияның қарқынды жүруі.

Газды хромато-масс-спектрометрияның артықшылықтары:

- ✓ Жоғары сезімталдылық, талғамдылық, сенімділік;
- ✓ Талдаудың тездігі, қайталамдылықтың жоғарлығы;
- ✓ Талдаудың дәлдігі;
- ✓ Хроматограммаладың оңай өңделуі;
- ✓ Сынама құрамындағы жеке мұнай көмірсутектерін анықтау мүмкіндігі;
- ✓ Мұнайдың шығу тегін анықтау мүмкіндігі.

Мұнай көмірсутектерін газды хромато-масс-спектрометрия және қатты фазалы микроэкстракция әдісі арқылы анықтаудың хроматографиялық параметрлері

Параметрлері	Мағынасы
Хроматографиялық колонка	DB 1-MS 30м x 0,25мм, үлдір қалыңдығы 0,25 мкм
Құрылғының сынамананы енгізу температурасы	280°C
Сынаманы енгізу режимі	Ағынды бөлмей
Газ тасымалдау жылдамдығы (гелий)	1 мл/мин (тұрақты ағын)
Хроматографиялау температурасы	50°C (ұстау уақыты 5 мин), 50°C/мин жылдамдықта 280°C температураға дейін қыздыру (ұстау уақыты 30 мин)
МСД интерфейсінің температурасы	280°C
Талшық, мкм	ПДМС 100
Экстракция уақыты, сек	60
Преинкубация уақыты, сек	1800
Экстракция температурасы, °C	90
Десорбция уақыты, сек	600
Талдау уақыты, мин	38,8

Градуирлеу қисығы мұнай өнімдерінің төмен концентрациясынан бастап, хроматографиялық шың ауданын (S_i) тіркей отырып, бағдарламаның көмегімен тұрғызылды. Хроматографиялық шың ауданының (S) концентрацияға (C) тәуелділігі арқылы түзу сызықты теңдеу әдісімен $S = aC + b$ аппроксимация теңдеуі есептелінді. Хроматограмма арқылы мұнай шыңының ауданы анықталып, мұнай концентрациясын алдын ала алынған калибрлеу қисығынан анықталды $S_{шың} = f(C_{(мұнай)})$. Нәтижесінде тангенс бұрышы, яғни $y = 0,002x + 0,2158$, ал аппроксимация коэффициенті $R^2 = 0,9992$ -ға тең болды. Тұрғызылған градуирлеу қисығының көмегімен топырақ құрамындағы мұнай концентрациясы анықталды (қатты-сұйық экстракция). Барлық талдаулар 2 рет қайталанып жасалынды.

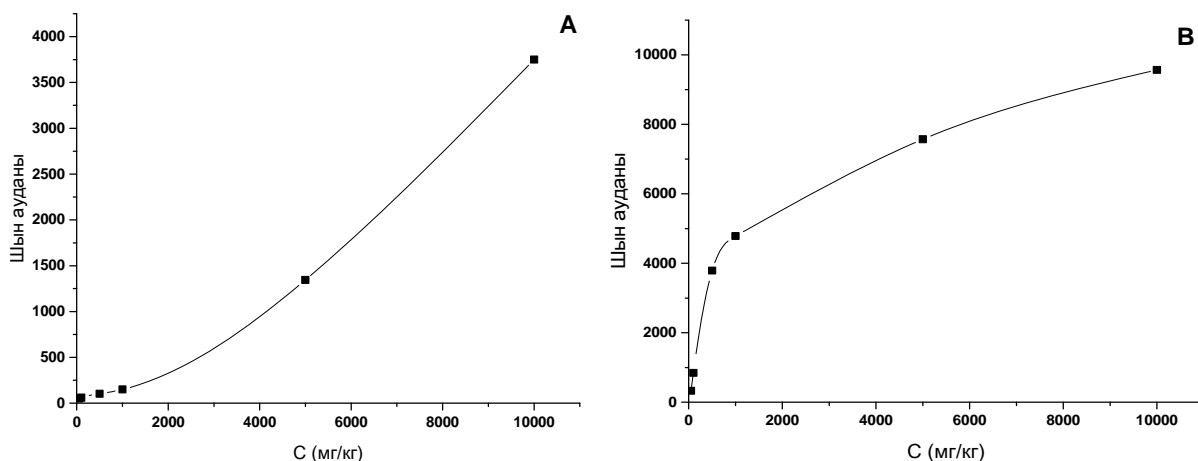
ИҚ-спектроскопиялық әдіспен талдау үшін универсалды ИҚ-Фурье-спектрометр ИнфраЛЮМ ФТ-02 спектрометрі қолданылды. Мұнаймен ластанған ерітінділерді оптикалық жолының ұзындығы 3 мм NaCl кюветасына құйып, жұтылу спектрі $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ толқындық сан диапазонында тіркеп, 32 сканда Фурье түрлендіруін қолданып талданады. Алынған ИҚ-спектрде бағдарламалық жабдықтауды қолданып, 2925 және 2960 см^{-1} аймағында орналасқан максимум жұтылуға оптикалық тығыздық мұнай көмірсутектерінің мөлшерін көрсетеді.

Нәтижелер мен талқылаулар

Мұнаймен ластанған топырақты ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен және стандартты әдістермен талдау жүргізіліп, салыстырылды. Зерттеу барысында 100 мкм ПДМС сорбциялық талшық қолданылды, мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ әдісімен анықтау сулы және сусыз ортада жүргізілді. Қатты фазалы микроэкстракция әдісінің негізгі параметрлері [33] жұмыста орнатылған. Топырақтағы мұнайды қатты фазалы микроэкстракция әдісімен анықтау барысында топырақтың ылғалдылығы әсер ететіні [34] жұмыста дәлелденген. Аталған жұмыстарда топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін сандық талдау жүргізілмеген және де стандартты әдістермен (гравиметриялық, ИҚ спектрометрия, газды хроматография). Қатты фазалы микроэкстракция әдісін стандартты әдістермен салыстыру үшін осы зерттеу жұмысында мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен анықтауға калибрлеу қисығы сулы және сусыз ортада тұрғызылды (3-сурет).

Зерттеу барысында алынған нәтижелерден түзу сызықты калибрлеу қисығы бірінші жағдайда жүзеге аспағаны және сулы ортада мұнай көмірсутектерінің қатты фазалы микроэкстракциясы 10 есе қарқынды жүретіні байқалды.

Сусыз ортада бастапқы 4 концентрацияда ($50, 100, 500$ және 1000 мг/кг) мұнай көмірсутектерінің шың ауданы көлденең деңгейде жинақталады. Бұның себебі, құрғақ топырақ мұнай көмірсутектерін берік ұстап, бу фазасына мұнай көмірсутектерінің бөлініп шығуына кедергі жасайды. Ал 5000 мг/кг бастап топырақтағы мұнай көмірсутектерінің шың ауданы жоғарылайды, бұл



3-сурет – Қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометриялық әдісімен алынған мұнай көмірсутектерінің шың ауданы мен мұнай өнімдері концентрациясы арасындағы тәуелділік (А – сусыз ортада; В – сулы ортада)

жеңіл мұнай көмірсутектерінің басым бөлігінің топырақтан босап шығуымен түсіндіріледі. Топырақтағы мұнай көмірсутектері толығымен ПДМС 100 мкм полимерлі талшыққа сорбцияланбағандықтан түзу сызықты калибрлеу тәуелділігі алынбады.

Топырақтан органикалық қосылыстарды ҚФМЭ әдісімен экстракциялау барысында ылғалдылық әсер ететінін ескеріп, келесі тәжірибені сулы ортада жүргізу ұйғарылды. Зерттеу 0,5 г мұнаймен ластанған топырақ үлгісіне 2 мл 10 % изопропил спиртінің ерітіндісін қосу арқылы жүргізілді. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракция әдісімен сулы (ылғалды) ортада анықтау барысында топырақтағы мұнай көмірсутектерінің концентрациясы жоғарлаған сайын шың ауданының өсуі байқалды. 50-1000 мг/кг аралығында түзу сызықты тәуелділік алынып, сулы ортада топырақтағы мұнай көмірсутектері ауа фазасына жақсы ығыстырылатыны анықталды. 5000 мг/кг-нан бастап сорбциялық талшық қанығып кетуіне байланысты мұнай көмірсутектерінің концентрациясы 10000 мг/кг жоғарыламады. Топырақтағы мұнай көмірсутектерін 50 мг/кг-нан 1000 мг/кг концентрациялар аралығында сулы ортада анықтауға болады. Сулы ортада қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометрия әдісімен алынған мұнай көмірсутектерінің шың ауданы мен мұнай өнімдерінің концентрациясы арасындағы калибрлеу қисығы тұрғызылды, нәтежисінде тангенс бұрышы $y = 4,5436x$, ал апроксимация коэффициенті 0,9983-ке тең екендігі анықталды. Калибрлеу қисығының көмегімен 0,5 г ластанған топырақ үлгілеріне 2 мл 10 % изопропил спиртінің ерітіндісін құйып, 1000 мг/кг-ға дейінгі концентрациялар анықталды.

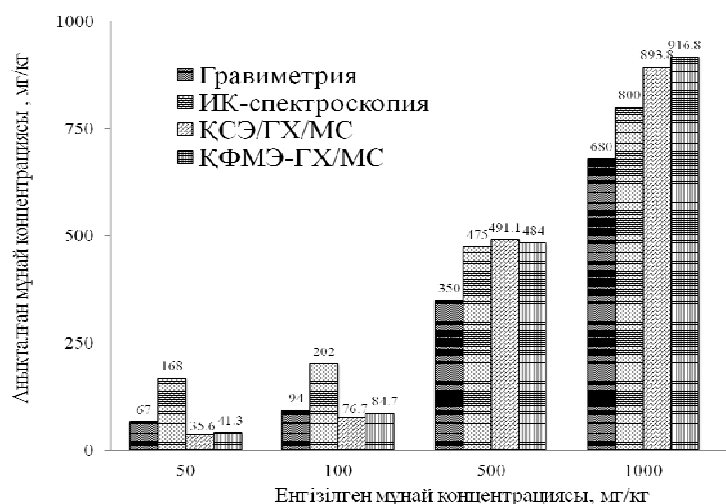
Топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін газды хроматографиялық әдіспен анықтау кезінде әдетте классикалық қатты-сұйық экстракция түрі қолданылды. Бұл әдістің кемшілігі – көп мөлшерде органикалық еріткіш қолданылып және ұзақ уақыт арнайы қондырғыда (Сокслет қондырғысы немесе кері тоңазытқышпен біріккен құты) экстракция жүргізу.

Экстракция түрлерін салыстыру үшін мұнай көмірсутектерінің концентрациялары белгілі 4 түрлі топырақ үлгілері алынып, 2 қайтара талдау жүргізілді (4-сурет). Экстракцияның екі түрін салыстыру барысында, төмен концентрацияда (50-100 мг/кг) қатты-сұйық экстракция мәндері қатты фазалы микроэкстракцияға қарағанда 10 %-ға төмен нәтиже көрсететіні байқалды. Бұл қатты-сұйық экстракция барысында жеңіл мұнай көмірсутектерінің ұшып кетуімен түсіндіріледі. Экстракция түрлерін салыстыру барысында екі әдістің нәтижелері айтарлықтай айырмашылық көрсетпеді. Қатты фазалы микроэкстракция әдісінің артықшылығы – органикалық еріткіштің қолданылмауы және талдау қысқа уақытта жүргізіледі.



4-сурет – Ластанған топырақтағы мұнай көмірсутектерін қатты фазалы микроэкстракциямен және қатты-сұйық экстракция әдісімен анықтау нәтижелерін салыстыру

Топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен талдау әдістемесі қазіргі таңда қолданыста жүрген гравиметриялық, ИҚ-спектроскопия және ГХ/МС әдістерімен салыстырылды. Алынған нәтижелер 5-суретте көрсетілген.



5-сурет – Мұнай көмірсутектерін анықтау

Қатты фазалы микроэкстракциямен біріккен газды хромато-масс-спектрометрия негізіндегі әдістемені мемлекеттік стандарттар тізіміне енгізілген стандартты әдістемелермен салыстыру айтарлықтай жақсы нәтиже көрсетті. Гравиметриялық әдіс төменгі концентрацияда жоғары нәтиже көрсетіп, сүзу барысында топырақтың ұсақ бөлшектері ерітіндімен бірге өту салдарынан болуы мүмкін. ИҚ спектроскопия әдісімен талдау жүргізілгенде 50–100 мг/кг концентрациялары күтілген мәндерге қарағанда 2-3 есе жоғары мән көрсетті. Мұндай құбылыстың себебі, экстракция барысында топырақтан өсімдіктің органикалық құрамдас бөлігі қоса экстракциялануы және спектралды талдау барысында өсімдіктердің құрамындағы органикалық қосылыстар қосымша сигнал береді.

Қорытынды. Зерттеудің нәтижесінде қатты фазалы микроэкстракция негізіндегі топырақ құрамындағы мұнай көмірсутектерін анықтау әдістемесі стандартты әдістемелермен салыстырғанда нақтырақ нәтижелер алуға мүмкіндік беретіндігі анықталды. Мұнаймен ластанған құрғақ топырақтағы мұнай көмірсутектерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен анықтау кезінде топырақ мұнай көмірсутектерін ұстап тұратыны анықталды. Мұнай көмірсутектерінің жалпы мөлшерін ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен сандық анықтау шегі 50-1000 мг/кг анықталды.

ЭДЕБИЕТ

- [1] Абиева Л.К. Экологическое состояние почвенного покрова территории нефтегазовых промыслов Восточного Прикаспия // «Нефть и газ». – 2004. – № 2. – С. 105-109.
- [2] Булатов А.И., Макаренко П.П., Шеметов В.Ю. Охрана окружающей среды в нефтегазовой промышленности. – М.: Недра, 1997. – 470 с.
- [3] Диаров М.Д. Экология и нефтегазовый комплекс. – Алматы: Ғылым, 2003. – Т. 2, 4. – 832 с.
- [4] Жумагулов Б.Т. Экологические проблемы нефтегазовой отрасли // Нефть и газ. – 2005. – № 6. – С. 0240-45.
- [5] Айтекенов К.М., Алекперов А.Б., Ахметов Р.Т. и др. Основные черты современного экологического состояния геологической среды нефтегазоносных бассейнов Казахстана и смежных территорий // Нефтегазоносность Казахстана. – Алматы; Атырау, 2001. – С. 182-183.
- [6] Исмаилов Н.М. Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М., 1988. – С. 222-230.
- [7] Трофимов С.Я., Амосова Я.М., Орлов Д.С. и др. Влияние нефти на почвенный покров и проблема создания нормативной базы по влиянию нефтезагрязнений на почвы // Почвоведение. – 2000. – № 2. – С. 30-33.
- [8] Пасхальный С.П., Экология нефтегазового комплекса // Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. – 1988. – С. 201-202.
- [9] Русинов Л.А., Новиков Л.В. Спектральный подход к первичной обработке сигналов аналитических приборов. – Л.: ЛГУ, 1984. – 160 с.
- [10] Определение массовой доли НП в почвах. МВИ гравиметрическим методом. РД 52.18.647–2003. – Обнинск: Научно-производственное объединение «Тайфун», 2003. – 9 с.
- [11] Определение концентрации нефти в почве методом ИКС. МУК 4.1.1956–05. – М.: ГУ НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А. Н. Сысина, 2005. – 15 с.
- [12] Определение валового содержания НП в пробах почвы методом ИКС. РД 52.18.575–96. – Обнинск: Научно-производственное объединение «Тайфун», 1995. – 11 с.
- [13] Методика выполнения измерений массовой доли НП в минеральных, органогенных, органоинеральных почвах и донных отложениях методом ИКС. ПНД Ф 16.1; 2.2.22–98. – Тюмень, 2005. – 17 с.
- [14] Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах природной, питьевой и сточной воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости Флюорат–02». ПНД Ф 14.1:2.4.128–98. – Введ. 1998–01–01. – 2007. – 17 с.
- [15] СТ РК 1098–2002. ПФА–ГХ метод определения газовой составляющей НП (метан, этан, этилен, пропан, пропилен изо и п–бутан). – Введ. 2004–01–01. – Астана, 2004. – 24 с.
- [16] ГОСТ 54039. Экспресс-метод ИКС для определения количества и идентификации загрязнения почв НП. – Введ. 2012–01–01. – М.: ФГУП СТАНДАРТИНФОРМ, 2011. – 7 с.
- [17] Методика выполнения измерений массовой концентрации НП в пробах природных и очищенных сточных вод (гравиметрический метод). ПНД Ф 14.1:2.116–97. – М., 1997. – 8 с.
- [18] Handbook of Green Analytical Chemistry / Edited by M. de la Guardia and S. Garrigues. – John Wiley and Sons, 2012. – 566 p.
- [19] Arthur C.L., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction with thermal desorption using fused-silica optical fibers // Analytical Chemistry. – 1990. – Vol. 62. – P. 2145-2148.
- [20] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. Solid-phase microextraction: a solvent free alternative for sample preparation // Analytical Chemistry. – 1994. – Vol. 66(17). – P. 844A-853A.
- [21] Malley D.F., Hunter K.N., Webster B.G. Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction // Gas Chromatography Journal of Soil Contamination. – 1999. – Vol. 8(4). – P. 481-489.
- [22] Zuraidah A. M., Nor'ashikin S., Nurul H. M. Application of SPME in profiling hydrocarbons in oil spill cases // The Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2008. – Vol. 12. – P. 46-52.
- [23] Furton K., Hsu Y., Luo T., Norelus A., Rose S. Field and Laboratory comparison of sensitivity and reliability of cocaine detection on currency using chemical sensors, humans, K–Os and SPME/GC/MS // J. Forensic. Sci. – 1996. – Vol. 41. – P. 12-22.
- [24] Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E. Development of methods to collect and analyze gasoline range (C5–C12) hydrocarbons from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment // Applied Geochemistry. – 2009. – Vol. 24. – P. 1951-1970.
- [25] Snow N., Okeyo P. Initial Bandwidth Resulting from splitless and solid phase microextraction gas chromatographic injections // J. High Res. Chromatogr. – 1997. – Vol. 20, N 2. – P. 77-80.
- [26] Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J. Assessing the aquatic toxicity of complex hydrocarbon mixtures using solid phase microextraction // Toxicology Letters. – 2000. – Vol. 112–113. – P. 273-282.
- [27] Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K. An improved automatic analyzer for organic compounds in water based on headspace (SPME) coupled to GC Field // Anal. Chem. Technol. – 2001. – Vol. 5(1-2). – P. 37-49.
- [28] Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R. Environmental analysis of organic compounds in water using solid phase microextraction // J. High Res. Chromatogr. – 1992. – Vol. 15. – P. 741-744.
- [29] Llompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HS SPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // Talanta. – 1999. – Vol. 48. – P. 451-459.
- [30] Lompарт M., Li K., Fingas M. Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soils // Talanta. – 1999. – Vol. 48, N 2. – P. 451-459.
- [31] Cam D., Gagni S. Determination of petroleum hydrocarbons in contaminated soils using solid-phase microextraction with gas chromatography–mass spectrometry // Journal of Chromatographic Science. – 2001. – Vol. 39(11). – P. 481-486.

[32] Farajzadeh M., Matin A.A. A new PVC-activated charcoal fibre coated on silver wire: application in determination of n-alkanes in the headspace of soil samples by SPME/GC // *Analytical Sciences*. – 2002. – Vol. 18(1). – P. 77-81.

[33] Abilev M., Alimzhanova M., Kenessov B. Optimization of solid-phase microextraction conditions for semi-quantitative determination of total content of petroleum hydrocarbons in soil // *Материалы Международной научно-практической конференции «Дни науки» – 2011 (Прага, Чехия, 27 марта – 5 апреля, 2011 г.)* – С. 67-71.

[34] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Nauryzbayev M.K., Koziel J.A. // *Eurasian chem-tech. Journal*, 2012. – Vol. 14, N 4. – P. 169-176.

REFERENCES

- [1] Abieva L.K. *Oil and Gas*, 2004, № 2. P. 105-109 (in Russ.).
- [2] Trofimov S.Y., Amoz J.M., Orlov D.S., et al. *Soil Science*, 2000, № 2, P. 30-33 (in Russ.).
- [3] Bulatov A.I., Makarenko P.P., Chemetov V.Y., M.: *Nedra*, 1997. P. 470 (in Russ.).
- [4] Diarov M.D., *Almaty: Publishing House Gyly*, 2003, part 2, 4, 832 p. (in Russ.).
- [5] Zhumagulov B.T., *Oil and gas*, 2005, N 6. P. 40-45 (in Russ.).
- [6] Aitekenov K.M., Alekperov A.B., Akhmetov R.T., et al. *Oil and gas in Kazakhstan Almaty; Atyrau*, 2001. P. 182-183 (in Russ.).
- [7] Ismailov NM Restoration of contaminated soil ecosystems. M., 1988, P. 222-230. (in Russ.).
- [8] Пасхальный С. П., Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. 1988. P. 201-202. (in Russ.).
- [9] Rusyns L.A., Novikov L.V. *LGU*, 1984, 160 p. (in Russ.).
- [10] Obninsk.: Research and Production Association «Typhoon», 2003, 9 p. (in Russ.).
- [11] *GD 4.1.1956-05. M.: Research Institute of Human Ecology and Environmental Hygiene them. AN Sysina*, 2005, 15 p. (in Russ.).
- [12] Obninsk.: Research and Production Association «Typhoon», 1995, 11 p. (in Russ.).
- [13] Tyumen., 2005, 17p. (in Russ.).
- [14] GD 14.1:2.4.128–98, introduction 1998–01–01., 2007, 17 p. (in Russ.).
- [15] GD 2004–01–01, Astana, 2004, 24 p. (in Russ.).
- [16] *GD 2012–01–01, M.: FSUE SNANDARTINFORM*, 2011, 7 p. (in Russ.).
- [17] *GD 14.1:2.116–97. M*, 1997, 8 p. (in Russ.).
- [18] Guardia M., Garrigues S., John Wiley J., *Handbook of Green Analytical Chemistry*, 2012 566 p.
- [19] Arthur C.L., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry*, 1990. Vol. 62. P. 2145-2148 (in Eng.).
- [20] Zhang Zh., Jang M.J., Pawliszyn J. *Analytical Chemistry* 1994. Vol. 66(17). P. 844A-853A. (in Eng.).
- [21] Malley D.F., Hunter K.N., Webster B.G. *Analysis of diesel fuel contamination in soils by near-infrared reflectance spectrometry and solid phase microextraction // Gas Chromatography Journal of Soil Contamination*, 1999. Vol. 8(4), P. 481-489 (in Eng.).
- [22] Zuraidah A. M., Nor'ashikin S., Nurul H. M., *The Malaysian Journal of Analytical Sciences* 2008. Vol. 12, P. 46-52 (in Eng.).
- [23] Furton K., Hsu Y., Luo T., Norelus A., Rose S., *J. Forensic. Sci.*, 1996, Vol. 41, P. 12-22 (in Eng.).
- [24] Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E., *Applied Geochemistry*, 2009, Vol. 24, P. 1951-1970 (in Eng.).
- [25] Snow N., Okeyo P., *J. High Res. Chromatogr*, 1997, Vol. 20, N 2. P. 77-80 (in Eng.).
- [26] Parkerton T.F., Stone M.A., Letinski D.J., *Toxicology Letters*, 2000, Vol. 112-113. P. 273-282 (in Eng.).
- [27] Belau E., Grote C., Spiekermann M., Levsen K., *Anal. Chem. Technol*, 2001, Vol. 5(1-2). P. 37-49 (in Eng.).
- [28] Arthur C., Pratt K., Motlagh S., Pawliszyn J., Belardi R., *J.High Res.Chromatogr*, 1992 Vol. 15. P. 741-744 (in Eng.).
- [29] Llompart M., Li K., Fingas M., *Talanta*, 1999, Vol.48, N 2. P. 451-459 (in Eng.).
- [30] Lompart M., Li K., Fingas M., *Talanta*, 1999, Vol.48, N 2. P. 451-459 (in Eng.).
- [31] Cam D., Gagni S., *Journal of Chromatographic Science*, 2001, Vol. 39(11). P. 481-486 (in Eng.).
- [32] Farajzadeh M., Matin A. A., *Analytical Sciences*, 2002, Vol. 18(1). P. 77-81 (in Eng.).
- [33] Abilev M., Alimzhanova M., Kenessov B. *International scientific and practical conference "Science Days"*, 2011 (Prague, Czech Republic, March 27 – April 5, 2011), P. 67-71 (in Eng.).
- [34] Alimzhanova M.B., Kenessov B., Nauryzbayev M.K., Koziel J.A. *Eurasian chem-tech. Journal*, 2012, Vol. 14, N 4, P. 169-176 (in Eng.).

СРАВНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ МИКРОЭКСТРАКЦИИ И СТАНДАРТНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ В ПОЧВЕ

А. Т. Жұбан, Т. Н. Акылбекова, М. М. Елемесова, М. Б. Абилев, М. Б. Алимжанова

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
Центр химико-физических методов анализа, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: газовая хроматография, загрязнение почвы, твердофазная микроэкстракция, углеводороды нефти.

Аннотация. В ходе определения углеводородов нефти в почве методом твердофазной микроэкстракции в сочетании с хромато-масс-спектрометрическим методом (ТФМЭ-ГХ-МС) было установлено, что углеводороды нефти хорошо удерживаются почвой, анализ следует проводить в водной среде с добавлением 10% изопропилового спирта. Полученная в результате исследования градуировочная зависимость является линейной в интервале концентраций 50–1000 мг/кг, что дает возможность ее применения для количественного определения углеводородов нефти в почве. При сравнении метода ТФМЭ-ГХ-МС со стандартными методами было установлено, что метод ТФМЭ хорошо подходит для извлечения углеводородов нефти из почвы и не уступает методу твердофазной экстракции в сочетании с ГХ-МС.

Поступила 03.04.2015г.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www:nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)
chemistry-technology.kz

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 07.03.2015.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
8,25 п.л. Тираж 300. Заказ 2.