

Флуориметрический контроль содержания органических примесей в водной фракции нефтесодержащих отходов

М.Ю. Андрианова, канд. техн. наук, доцент

Е.А. Бондаренко, магистрант

А.Н. Чусов, заведующий кафедрой, канд. тех. наук, доцент

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (СПбГПУ)

e-mail: andrianovam@cef.spbstu.ru, chusov17@mail.ru

Ключевые слова:

флуориметрия,
нефтесодержащие отходы,
сточные воды.

Для организации флуориметрического контроля эффективности очистки водной фракции, полученной при переработке нефтесодержащих отходов, исследованы характеристики зависимостей интенсивности флуоресценции при длине волн 300, 340, 440 нм в диапазоне возбуждения от 220 до 350 нм в зависимости от содержания общего органического углерода (ООУ). Показано, что линейные зависимости с наибольшей достоверностью аппроксимации наблюдаются при следующих параметрах (длины волн возбуждения и флуоресценции, диапазоны содержания ООУ): 260–280 нм и 300 нм, 0–60 мг ООУ/л; 260–320 нм и 340 нм, 0–170 мг ООУ/л; 300–350 нм и 440 нм, 0–800 мг ООУ/л.

1. Введение

Флуоресцентные методы анализа не требуют подготовки проб, отличаются экспрессностью и информативностью при выявлении в водных объектах органических примесей техногенного происхождения на фоне природных органических соединений. Они применялись для обнаружения загрязнений бытовыми стоками [1], нефтеразливов [2], в технологическом контроле процессов очистки питьевой воды [1, 3].

Ввиду вариабельности флуоресцентных характеристик различных загрязнителей целесообразно учитывать особенности конкретных примесей при разработке методик и датчиков для их технологического контроля. Цель данной работы состояла в построении зависимостей интенсивности флуоресценции от концентрации и выборе характеристик для разработки флуориметрического датчика со светофильтрами (т.е. с фиксированными длинами волн возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$ и регистрации флуоресценции $\lambda_{\text{рег}}$), который будет применяться для контроля степени очистки сточных вод, полученных в результате переработки нефтесодержащих отходов. Основываясь на литературных данных, результатах проведенных ранее спектрофлуориметрических исследований

[4, 5], а также спектрах флуоресценции проб этих вод на разных этапах очистки, были выбраны длины волн возбуждения флуоресценции $\lambda_{\text{возб}}$: 220–350 нм и длины волн регистрации флуоресценции $\lambda_{\text{рег}}$: 300, 340 и 440 нм, близкие к максимумам основных техногенных примесей природных вод и изучаемых проб.

2. Материалы и методы

Объектом исследования являлись жидкие отходы, полученные в результате нефтепереработки, с примесями токсичных органических веществ. Отходы хранились на полигоне в открытых котлованах и представляли собой смесь жидкой органической и жидкой водной фаз, а также твердых взвешенных примесей. В СПбГПУ разработана модельная установка очистных сооружений для обработки отходов и доочистки отделяемой водной фракции [6]. Исследованы пробы водной фракции, очищенные на данной модельной установке. В процессе очистки методом гравитационной сепарации отделялась от отходов водная фракция (проба № 1), проводилась ее очистка последовательно методами флотации, коагуляции и последующего отстаивания (проба № 2), фильтрация через фильтр и мембранные фильтры с последующей окислительной обработкой

(проба № 3). Из каждой пробы получали серию разведений (пробы разводили дистиллированной водой) в диапазоне содержания общего органического углерода от исходного в неразведенной пробе до нескольких мг/л.

Содержание в пробах общего органического углерода (ООУ) определялось на анализаторе TOC-L CPN (Shimadzu, Япония). Погрешность измерений не превышала $\pm 15\%$.

Спектры флуоресценции получали на спектрофлуориметре RF-5301PC (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн возбуждения 220—350 нм, длин волн флуоресценции 220—650 нм (с шагом 1 нм), ширина щели 5 нм, точность установки монохроматоров $\pm 1,5$ нм. Регистрация флуоресценции проводилась под прямым углом к возбуждающему излучению, проходящему через квадратную кварцевую кювету со стороной 1 см. Коррекция флуоресцентного сигнала

на поглощение возбуждающего и испускаемого (флуоресцентного) излучения прибором не предусмотрена. Дополнительная математическая обработка данных не проводилась. Из спектров выбирались данные для длин волн флуоресценции $\lambda_{\text{рег}}$: 300, 340 и 440 нм.

Для построения линейных зависимостей интенсивности флуоресценции I от содержания общего органического углерода $C_{\text{ООУ}}$ использовались данные с вычетом флуоресценции дистиллированной воды, взятой для разбавления. Построение прямых, аппроксимирующих зависимости, выполнялось средствами программы MS Excel (методом наименьших квадратов).

3. Результаты и обсуждение

В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость интенсивности флуоресценции I от концентрации органических примесей для серии последова-

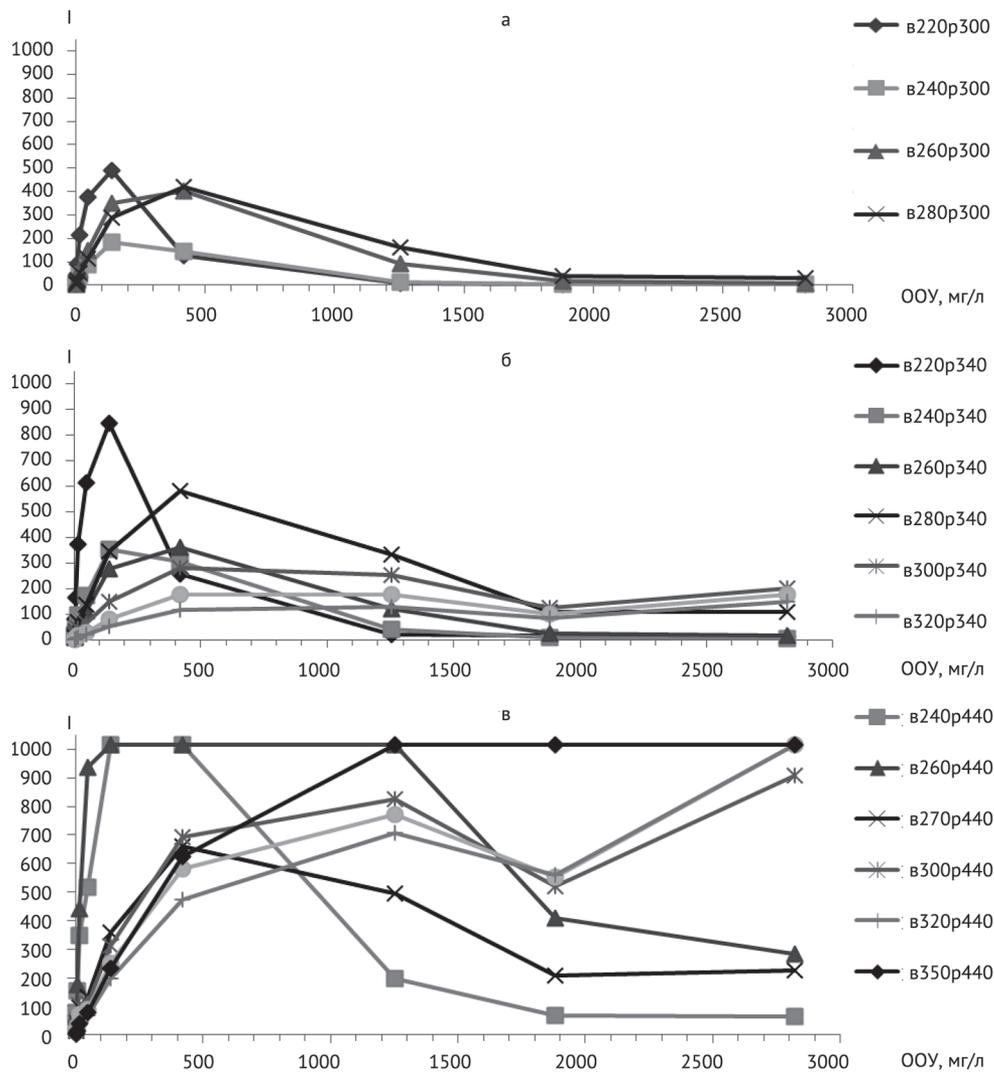


Рис. 1. Зависимость интенсивности флуоресценции от содержания общего органического углерода в пробе № 1 при длине волн регистрации 300 (а), 340 (б), 440 (в) нм. Длина волн возбуждения и регистрации указана на легенде (в – возбуждение, р – регистрация).

Таблица 1

Характеристики зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации $I = kC_{\text{ООУ}}$ для пробы № 1 в диапазоне 1–800 мг ООУ/л

$\lambda_{\text{возб}},$ нм	$\lambda_{\text{рег}},$ нм	Диапазон СООУ, мг/л		k		R^2	
		1	2	1	2	1	2
220	300	0–150	0–200	2,912	2,41	0,90	0,78
	340	–	0–150	–	7,40	–	0,91
	440	–	–	–	–	–	–
240	300	0–150	0–300	1,54	1,11	0,97	0,81
	340	0–200	0–300	2,22	1,64	0,94	0,76
	440	0–100	–	10,23	–	0,98	–
260	300	0–150	0–400	1,36	0,88	0,98	0,76
	340	0–300	0–450	1,16	0,92	0,92	0,77
	440	0–50	–	19,90	–	0,98	–
280	300	0–150	0–450	1,11	0,94	0,81	0,84
	340	0–400	0–600	1,50	1,20	0,92	0,77
	440	0–500	0–800	1,69	1,31	0,92	0,76
300	300	–	–	–	–	–	–
	340	0–600	0–800	0,52	0,45	0,89	0,80
	440	0–670	0–800	1,24	1,15	0,94	0,91
320	300	–	–	–	–	–	–
	340	0–600	0–800	0,20	0,17	0,94	0,89
	440	–	0–800	–	1,02	–	0,95
350	300	–	–	–	–	–	–
	340	–	–	–	–	–	–
	440	–	0–800	–	1,39	–	0,98

Таблица 2

Характеристики зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации $I = kC_{\text{ООУ}}$ для пробы № 2 в диапазоне 2–494 мг ООУ/л

$\lambda_{\text{возб}},$ нм	$\lambda_{\text{рег}},$ нм	Диапазон СООУ, мг/л		k		R^2	
		1	2	1	2	1	2
220	300	–	0–60	–	5,62	–	0,89
	340	–	0–60	–	14,91	–	0,90
	440	–	–	–	–	–	–
240	300	–	0–60	–	1,99	–	0,71
	340	0–60	0–170	4,94	2,08	0,96	0,57
	440	0–60	0–170	8,67	3,93	0,96	0,66
260	300	0–60	0–170	1,93	0,91	0,97	0,71
	340	0–60	0–170	2,93	1,54	0,93	0,89
	440	0–60	0–170	10,61	5,96	0,98	0,86
280	300	0–60	0–170	2,34	1,24	0,98	0,82
	340	0–60	0–170	4,27	2,54	0,99	0,89
	440	–	0–170	–	2,36	–	0,93
300	300	–	–	–	–	–	–
	340	–	0–170	–	1,13	–	0,94
	440	0–170	0–494	2,30	1,09	0,97	0,74
320	300	–	–	–	–	–	–
	340	0–170	0–494	0,41	0,19	0,96	0,70
	440	0–170	0–494	2,39	1,37	0,98	0,88
350	300	–	–	–	–	–	–
	340	–	–	–	–	–	–
	440	–	0–494	–	1,58	–	0,96

Таблица 3

Характеристики зависимости интенсивности флуоресценции от концентрации $I = kC_{\text{ООУ}}$ для пробы № 3 в диапазоне 1–185 мг ООУ/л

$\lambda_{\text{возб}},$ нм	$\lambda_{\text{рег}},$ нм	Диапазон СООУ, мг/л		k		R^2	
		1	2	1	2	1	2
220	300	0–20	0–70	13,98	5,82	0,96	0,70
	340	0–20	0–70	9,32	4,51	0,98	0,76
	440	–	–	–	–	–	–
240	300	0–20	0–70	2,68	1,37	0,97	0,79
	340	–	0–70	–	2,02	–	0,90
	440	0–20	0–70	9,73	5,61	0,98	0,88
260	300	0–70	0–185	2,16	1,14	0,92	0,73
	340	0–70	0–185	1,64	1,04	0,96	0,90
	440	0–70	0–185	5,38	3,71	0,97	0,93
280	300	0–70	0–185	2,60	1,65	0,96	0,89
	340	0–70	0–185	2,49	1,86	0,97	0,96
	440	0–70	0–185	2,88	2,57	0,98	0,99
300	300	–	–	–	–	–	–
	340	0–70	0–185	0,65	0,66	0,98	0,99
	440	0–70	0–185	3,71	3,52	0,96	0,99
320	300	–	–	–	–	–	–
	340	0–70	0–185	0,22	0,22	0,94	0,99
	440	0–70	0–185	2,08	2,18	0,98	0,99
350	300	–	–	–	–	–	–
	340	–	–	–	–	–	–
	440	0–70	0–185	1,26	1,37	0,99	0,99

тельных разведений пробы № 1, характеризующейся наибольшим среди трех изучаемых проб содержанием ООУ. Из рисунка видно, что диапазон линейной зависимости не превышает 200 мг ООУ/л для сигналов при $\lambda_{\text{рег}} = 300$ нм, 400 мг ООУ/л для сигналов при $\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм и 700 мг ООУ/л для сигналов при $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм. При дальнейшем увеличении концентрации происходило снижение интенсивности флуоресценции (в некоторых случаях график имел волнообразный вид).

Значения свыше 1000 на рис. 1 (в) означают превышение диапазона чувствительности прибора.

Для более детального исследования были приготовлены (в двухкратной повторности) и проанализированы растворы разведенных проб с шагом 50 мг ООУ/л (в области до 40 мг ООУ/л — с шагом 5–10 мг ООУ/л). В табл. 1–3 приведены параметры уравнений аппроксимации данных линейной зависимостью вида $I = kC_{\text{ООУ}}$: значения k , значение достоверности аппроксимации R^2 , диапазоны, для которых проводилась аппроксимация (диапазон 1 включает не менее 4 значений $C_{\text{ООУ}}$ с R^2 не ниже 0,7, диапазон 2 ограничен точкой перегиба графика, а в случае ее отсутствия — предельным значением диапазона содержания ООУ).

При сопоставлении данных табл. 1–3 можно сделать следующие выводы. Пробы № 1, 2, 3 харак-

теризуются различными соотношениями I в области флуоресценции белкового типа и гуминового типа, что подтверждается различиями в значениях k . Графики зависимостей I от $C_{\text{ООУ}}$ при регистрации флуоресценции возрастали до точки перегиба при $C_{\text{ООУ}}$, находящейся в диапазоне 60–450 мг ООУ/л (при $\lambda_{\text{рег}} = 300$ нм), 60–800 мг ООУ/л (при $\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм). Для $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм точка перегиба на графиках не обнаруживалась, что позволяет выбрать данную длину волны регистрации как наилучшую для оценки содержания органических примесей в изучаемых водных фракциях.

Для оценки содержания органических примесей по интенсивности флуоресценции наибольшей достоверностью аппроксимации характеризуются следующие линейные зависимости вида $I = kC_{\text{ООУ}}$:

- при $\lambda_{\text{рег}} = 300$ нм, $\lambda_{\text{возб}}$: 260–280 нм в диапазоне концентрации до 60 мг ООУ/л;
- при $\lambda_{\text{рег}} = 340$ нм, $\lambda_{\text{возб}}$: 260–320 нм в диапазоне концентрации до 170 мг ООУ/л;

ЛИТЕРАТУРА

1. Henderson R.K., Baker A., Murphy K.R., Hambly A., Stuetz R.M., Khan S.J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review // *Water Research*, 2009, Vol. 43, p. 863–881.
2. Fingas M.F., Brown C.E. Remote sensing of oil spills // *Sea Technology*, 1997, vol. 38, no. 9, p. 37–46.
3. Водоснабжение и водоотведение в Санкт-Петербурге / Колл. авт. под ред. Ф.В. Кармазинова. — СПб.: Новый журнал, 2008.
4. Андрианова М.Ю., Молодкина Л.М. Спектрофлуориметрический анализ поверхностных вод, загряз-

- при $\lambda_{\text{рег}} = 440$ нм, $\lambda_{\text{возб}}$: 300–350 нм во всем диапазоне изученных концентраций для проб № 1 (до 800 мг ООУ/л), № 2 (до 494 мг ООУ/л), № 3 (до 185 мг ООУ/л).

5. Заключение

В работе показано, что на различных этапах очистки проб воды, загрязненных нефтесодержащими отходами, изменяется соотношение интенсивности флуоресценции белкового и гуминового типов. Определены значения содержания общего органического углерода, при которых зависимости интенсивности флуоресценции от $C_{\text{ООУ}}$ могут аппроксимироваться прямыми с достоверностью более 0,90. Полученные количественные данные могут быть использованы в разработке флуориметрического детектора для оценки содержания органических примесей на различных этапах очистки вод, загрязненных нефтесодержащими отходами.

ненных биоорганическими веществами // *Вестник гражданских инженеров*. — Изд-во СПбГАСУ, 2008. — № 3 (16). — С. 88–92.

5. Молодкина Л.М., Андрианова М.Ю., Чусов А.Н. Спектрофлуориметрия в изучении динамики разложения биоорганических отходов // *Научно-технические ведомости СПбГПУ*. — 2012. — № 142. — С. 243–250.
6. Комплекс очистки токсичных нефтесодержащих жидких отходов: пат. 126699 Рос. Федерация. № 2012146681/05; заявл. 01.11.2012; опубл. 10.04.2013. Бюл. № 10. 2 с.

Fluorimetric Control of Organic Impurities in Water Fraction of Oily Waste

M.Ju. Andrianova, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, St. Petersburg State Polytechnical University

E.A. Bondarenko, Student, St. Petersburg State Polytechnical University

A.N. Chusov, Head of Chair, Ph.D. of Engineering, Associate Professor, St. Petersburg State Polytechnical University

To organize the fluorimetric control of purification efficiency of water fraction received at oily waste processing, the fluorescence intensity characteristics have been investigated with lengths of waves equal to 300, 340, 440 nanometers in the range of excitement from 220 to 350 nanometers depending on the general organic carbon (GOC) content. It is shown that linear dependences with the greatest approximation reliability are observed at the following parameters (lengths of excitement and fluorescence waves, ranges of the GOC maintenance): 260–280 nm and 300 nm, 0–60 mg of GOC/l; 260–320 nm and 340 nm, 0–170 mg of GOC/l; 300–350 nm and 440 nm, 0–800 mg of GOC/l.

Keywords: fluorimetry, oily waste, waste water.