

Для применения бетонов с противоморозными добавками принята неутепленная металлическая опалубка, для остальных способов — металлическая опалубка, утепленная полужесткими минераловатными плитами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев И.П. Строительные материалы. М., Стройиздат, 2001, 352 с.
2. Кулманова Н.К. Строительные материалы. Алматы, КазАТК, 2010, 178 с.
3. Бржанов Р.Т. Проблемы выбора методов зимнего бетонирования //Алматы, Вестник ПГУ, 2008, №2, с. 14-33.
4. Гендин В.Я., Топчий В.Д., Кузьмин В.К. Выбор наименее энергоемких способов зимнего бетонирования //М., Промышленное строительство, 1983, №4, с.16-17.
5. Мчедлов-Петросян Е.П. Морозостойкость бетона. Киев, Наукова думка, 1999, 246 с.

УДК 54.062; 547.2

Товасаров Адылхан Дадебаевич – к.х.н. (Алматы, ДГП «Инфракос-Экос» Национального космического агентства РК)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КЕРОСИНА Т-1 В ВОДЕ, ПОЧВЕ И РАСТЕНИЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

На сегодняшний день разработка новых методик выполнения измерений по определению содержания компонентов ракетного топлива и продуктов их превращения с использованием, более чувствительных и селективных инструментальных методов является актуальной задачей прикладного характера. До настоящего времени нет стандартной методики по определению некоторых компонентов ракетного топлива в объектах окружающей среды [1].

Анализ загрязненных почвы и воды на содержание нефтепродуктов хроматографическими методами (газовой хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии) является самым информативным и позволяет не только определить суммарное содержание этих приоритетных загрязнителей, но и идентифицировать индивидуальные органические соединения в сложных смесях углеводородов нефтяного происхождения [2].

В принципе методики определения нефтепродуктов в почве методом газовой хроматографии аналогичны соответствующим методикам для загрязненной воды. Отличие лишь в пробоподготовке, и после извлечения углеводородов из почвы (термодесорбция или экстракция органическими растворителями) суммарное или индивидуальное определение нефтепродуктов осуществляется методами газовой хроматографии или газовой хромато-масс спектрометрии точно так же, как и в случае воды [3, 4].

Нами разработана методика измерений массовой концентрации керосина Т-1 в воде, почве и растениях методом газовой хроматографии.

Метод основан на анализе экстракта, получаемых экстракцией объектов (вода, почва, растения) органическими растворителями, загрязненной керосином Т-1, путем газохроматографического разделения паров керосина на составляющие на кварцевой капиллярной колонке в потоке газа-носителя (азота или гелия) с последующим определением содержания керосина по сумме площадей пиков этих компонентов или пропорционально концентрации керосина Т-1. Коэффициент пропорциональности устанавливают при градуировке хроматографа.

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

– газовый хроматограф Agilent 6980N с пламенно-ионизационным детектором или масс-селективным детектором, снабженный программой для получения и обработки хроматографических данных;

– весы аналитические лабораторные, цилиндры мерные емкостью 25; 50 мл, пробирки мерные емкостью 5-25 мл, термометр лабораторный ТЛ-2; пределы 0-90°C; цена деления 1°C;

– хроматографическая колонка из кварцевого стекла длиной 25 м и внутренним диаметром 0,3 мм с жидкой фазой НР-5 (толщина пленки 5 мкм), микрошприцы емкостью 10 мкл "МШ-10" и 50мкл "МШ-50", дистиллятор, редуктор водородный и редуктор кислородный, электроплитка, ротационный испаритель, либо прибор для отгонки растворителей, составленный из круглодонной колбы емкостью 50—100 мл, насадки Вюрца, прямого холодильника ХПТ-КШ, аллонжа и приемника емкостью 50-100 мл. Колонка стеклянная длиной 250 мм, внутренним диаметром 10 мм, с оттянутым концом, с тампоном из стекловаты в нижней части, колбы конические с притертыми пробками на 50 или 100 мл, пипетки на 1 и 10 мл с градуировкой, воронки химические, вата стеклянная, прокипяченная в четыреххлористом углероде, бумага индикаторная универсальная, бумага фильтровальная, либо фильтры «белая лента», алюминия оксид для хроматографии, II степени активности, калий двуххромовокислый, ч., кислота серная концентрированная, ч., натрий серноокислый (сульфат) безводный, ч. д. а., термостат водяной, азот сжатый, водород сжатый, воздух сжатый, гелий газообразный марки А в баллоне, перчатки хлопчатобумажные, гексан, декан, пентан - реагенты для хроматографии, дихлорметан, х.ч., образец керосина марки Т-1.

Допускается использование других средств измерений, вспомогательных устройств, материалов и реактивов с характеристиками, не хуже, чем указаны выше.

Выполнение измерений на газовом хроматографе проводят в условиях, рекомендуемых технической документацией к прибору.

Исходный раствор керосина Т-1 в гексане ($c=1$ мг/см³). 50 мг керосина Т-1 вносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ доводят гексаном до метки и перемешивают.

Рабочие стандартные растворы, содержащие 100, 50, 10, 5, 1 мкг/см³, готовят с соответствующим разбавлением исходного раствора водой.

Подготовка хроматографической колонки

Хроматографическую капиллярную колонку, не подключая к детектору, кондиционируют в токе газа-носителя с расходом 2,5 см³/мин при температуре 250 °С в течение 18 часов. После охлаждения колонку подключают к детектору, записывают нулевую линию в рабочем режиме. При отсутствии дрейфа нулевой линии колонка готова к работе.

Установление градуировочной характеристики

Градуировочные характеристики устанавливают методом абсолютной градуировки на градуировочных растворах. Они выражают зависимость площади пика соответствующего вещества на хроматограмме (мм²) от концентрации (мг/дм³) и строятся по 5 сериям растворов для градуировки.

На полученной хроматограмме рассчитывают площади пиков компонентов и по средним значениям из 5-ти серий строят градуировочные характеристики для каждого вещества. Проверку градуировочной характеристики проводят 1 раз в квартал и при изменении условий газохроматографического разделения смеси на колонке.

Для количественного измерения массовой концентрации керосина используют метод сравнения хроматограммы экстракта анализируемого объекта с хроматограммой аттестованного раствора.

Методы приготовления реактивов для проведения анализа

Натрий сернокислый нагревают в сушильном шкафу при температуре 150 - 200 °С в течение 6 - 8 ч. Готовый реактив в теплом состоянии помещают в герметически закрывающуюся посуду. Используют для осушения экстрактов.

Хромовую смесь готовят растворением 10 г бихромата калия в 100 мл конц. серной кислоты при слабом нагревании. Препарат используют для чистки посуды.

Алюминия оксид II степени активности (если имеющийся сорбент не этой квалификации) готовят следующим образом. Сорбент прокаливают при 350 - 400°С 4 - 6 ч в муфельной печи и после остывания до комнатной температуры дезактивируют добавлением 3% (масс.) дистиллированной воды. Для равномерного распределения воды сорбент необходимо хорошо перемешать встряхиванием в закрытой посуде в течение 20—30 мин.

Подготовка пробы к анализу.

Вода. Экстракцию керосина Т-1 из воды производят сразу после отбора проб воды. Операцию осуществляют в делительной воронке ручным встряхиванием, в колбе или банке электромеханическим, либо магнитным перемешиванием. Объем проб воды - 200-500 см³, соотношение хлористый метилен: вода - от 1:10 до 1:100. Во всех трех вариантах экстракции необходимо добиваться, чтобы хлористый метилен образовывал эмульсию с водой практически по всему объему обрабатываемой пробы. Время экстракции 15 мин. При этом керосин Т-1 извлекается полностью.

По окончании экстракции раствор оставляют стоять от 0,5 до 3 ч, декантируют верхний слой. Нижний органический слой с некоторым количеством воды, если дальнейший анализ будет проводиться на берегу, сливают в склянку для хранения экстрактов. При необходимости шлифы склянок можно смазать ортофосфорной кислотой. В растворе хлористого метилена керосин Т-1 в стеклянной таре может сохраняться без существенных изменений не менее 1 мес.

Экстракт сушат 30 мин безводным сульфатом натрия, добавляя осушитель приблизительно в соотношении 1:5 по объему.

Если необходимо повысить чувствительность анализа, допускается концентрировать экстракты упариванием на воздухе при комнатной температуре либо в перегонном аппарате или в роторном испарителе при температуре не выше 50-55°С при пониженном давлении до объема, достаточного для выполнения измерений. При этом объем экстракта необходимо замерить до и после операции для определения степени концентрирования.

Почва. Перед проведением анализа почву из пакета высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают, распределяют слоем толщиной не более 1 см и выдерживают на воздухе для высушивания в течение 8 час, затем отбирают пробу не менее, чем из 5 мест. Навеску почвы, отобранной таким способом, массой 10 г, помещают в герметичную емкость (коническую колбу с притертой пробкой) вместимостью 40-50 мл для экстракции.

Почву экстрагируют трижды хлористым метиленом по 20 мл периодически встряхивая в течение 30 мин и фильтруют через слой безводного сульфата натрия в коническую колбу. Экстракт выпаривают до остаточного объема 2-3 см³ и проводят очистку экстракта.

Растения. Перед проведением анализа на содержание керосина Т-1 растение из пакета измельчают и высыпают на ровную поверхность, слоем толщиной не более 1 см и выдерживают на воздухе для высушивания в течение 24 час, затем отбирают пробу не менее, чем из 5 мест. Хорошо перемешивают. Навеску растения, отобранной таким способом, массой 10 г, помещают в герметичную емкость (коническую колбу с притертой пробкой) вместимостью 40-50 мл для экстракции.

Растение экстрагируют трижды хлористым метиленом по 20 мл периодически встряхивая в течение 30 мин и фильтруют через слой безводного сульфата натрия в

коническую колбу. Экстракт выпаривают до остаточного объема 2-3 см³ и проводят очистку экстракта.

В стеклянную колонку насыпают оксид алюминия в таком количестве, чтобы после уплотнения его постукиванием или с помощью вибратора высота слоя составляла примерно 40 мм. Колонку промывают пентаном или хлористым метиленом. В снаряженную колонку наливают осушенный экстракт или концентрат, первые 4-5 мл отбрасывают, а остальной элюат отбирают в мерную пробирку элюируя пентаном объемом 50 мл. Элюат концентрируют до остаточного объема 1-2 мл.

Экстракты или концентраты анализируют и обрабатывают по схеме, аналогичной установлению градуировочных характеристик. Анализ проводят в условиях построения градуировочной характеристики.

Массовую концентрацию керосина Т-1 в воде (X , мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot V_x / V_p,$$

где X массовая концентрация керосина в воде, мг/дм³, C – суммарная массовая концентрация С7 – С28 (керосина) в экстракте или концентрате полученная из образца воды, мг/дм³, V_x – объем конечного экстракта или концентрата, дм³, V_p – объем пробы воды взятого для экстракции, дм³.

Массовую концентрацию керосина Т-1 в почве и растениях (X , мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = C \cdot V_x / M_p$$

где X массовая концентрация керосина в воде, мг/дм³, C – суммарная массовая концентрация С7– С28 (керосина) в экстракте или концентрате полученная из образца воды, мг/дм³, V_x – объем конечного экстракта или концентрата, дм³, M_p – масса пробы почвы или растения взятого для экстракции, кг.

За результат измерений массовой концентрации керосина Т-1 в воде, почве и растениях принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений ($X_1 - X_2$).

Выводы:

Разработана методика выполнения измерений массовой концентрации керосина Т-1 в воде, почве и растениях методом газовой хроматографии.

ЛИТЕРАТУРА

1 Жубатов Ж.К., Наурызбаев М.К., Товасаров А.Д., Алексеева Д.С., Бисариева Ш.С. Предложения по созданию системы физико-химической Диагностики содержания компонентов ракетного топлива в объектах окружающей среды // Алматы, Вестник Казахского национального технического университета им. К.И. Сатпаева, 2009, № 5 (75), с. 176-181.

2 Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов Практическое руководство. С-Пб, 2007, 270 с.

3 Другов Ю. С., Родин А. А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов Практическое руководство. СПб, 2000. 250 с.

4 Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М., ТрансЛит, 2009, 528 с.