

# SVORIO METODO MINERALINEI NAFTAI NUSTATYTI MODIFIKAVIMAS

Inga Stankevičienė<sup>1,2</sup>, Karolina Jakštaitė<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vilniaus kolegijos Agrotechnologijų fakultetas,

<sup>2</sup>Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamento Vilniaus analitinės kontrolės skyrius

**Anotacija.** Naftos produktai nuotekose nustatomi pagal metodiką, aprašytą Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos normatyviniame dokumente LAND 90-2010 „Vandens kokybė. Svorio metodas mineralinei naftai (naftos produktams) nustatyti“. Šio metodo principas – mineralinė nafta, keliais etapais, iš vandens ekstrahuojama chloroformu. Iš ekstrakto išgarinamas tirpiklis, liekana tirpinama heksane ir perleidžiama per chromatografinę kolonėlę, užpildytą aliuminio oksidu, sulaikančiu visus polinius junginius. Eliuatas išgarinamas, nepoliniai ir mažai poliniai angliavandeniliai sveriami. Siekiant supaprastinti naftos produktų nustatymo eigą ir sumažinti kenksmingų cheminių medžiagų naudojimą, Vilniaus kolegijos Agrotechnologijų fakulteto laboratorijoje bendradarbiaujant su Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamento Vilniaus analitinės kontrolės skyriumi buvo atliktas tyrimas, kurio tikslas – modifikuoti svorio metodą mineralinei naftai vandenyje nustatyti. Tyrimui mėginiai buvo imami ir saugomi laikantis standartų LST EN ISO 5667-10 „Vandens kokybė. Mėginių ėmimas. 10 dalis. Nurodymai kaip imti nuotekų mėginius (ISO 5667-10:1992)“ ir ISO 5667-3:2018 „Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples“ reikalavimų. Papildomai, mėginiuose buvo atliktas skendinčių medžiagų (LST EN 872:2005 „Vandens kokybė. Suspenduotų medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“) nustatymas. Taip pat buvo atliktas medžiagų, trukdančių mineralinės naftos nustatymui tyrimas. Detergentų koncentracija mėginiuose buvo nustatyta pagal metodiką, aprašytą LST EN 903:2000 „Vandens kokybė. Anijoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų nustatymas matuojant metileno mėlio rodiklį (MBAS) (ISO 7875-1:1984, modifikuotas)“. Riebalų koncentracija buvo nustatyta, kaip aprašyta „Lietuvos Aplinkos apsaugos ministerija, Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimų metodai. Cheminiai analizės metodai, 2 dalis, 1994 m., 188 psl.“. Gautų rezultatų analizė parodė, kad modifikuotas tyrimo metodas yra tikslus ir tinkamas naudoti naftos produktų nustatymui nuotekose.

**Raktiniai žodžiai:** naftos produktai, mineralinė nafta, nuotekos.

## Įvadas

Naftos produktus sudaro prisotintieji ir neprisotintieji alifatiniai, alicikliniai, aromatiniai angliavandeniliai, prisotintieji ir neprisotintieji heterocikliniai junginiai, turintys deguonies, sieros ir azoto atomų [1].

Naftos produktai – viena iš labiausiai paplitusių ir pavojingiausių vandenį teršiančių medžiagų [2]. Jie pasklinda plėvelės pavidalu, dalis jų ištirpsta ir emulguojasi arba nusėda ant skendinčių medžiagų ar į vandens telkinio dugną. Dėl vandens objekte vykstančių procesų – garavimo, sorbcijos, biocheminės ir cheminės oksidacijos, pereinant naftos produktams iš vienos migracijos formos į kitas – kinta naftos produktų cheminė sudėtis ir koncentracija [1].

Naftos produktų ekstrakcijai iš vandens gali būti naudojami įvairūs tirpikliai [1, 3, 4, 5]. Pagal naftos produktų koncentracijos nustatymo metodiką aprašytą „Unifikuotuose nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimų metuose“ – iš skaidraus vandens naftos produktai gali būti ekstrahuojami heksanu. Jei mėginyje yra suspenduotų medžiagų, ekstrahuojant šiuo tirpikliu gaunami 30 % mažesni rezultatai. Taip nutinka dėl suspenduotų medžiagų gebėjimo adsorbuoti naftos produktuose esančius nepolinius, mažai polinius angliavandenilius ir

heksane netirpstančias dervas bei kitas medžiagas. Todėl, nustatant naftos produktus nuotekose, rekomenduojama naudoti tirpiklį chloroformą arba anglies tetrachloridą. Pagal metodiką, aprašytą standarte LST EN ISO 9377-2, naftos produktų ekstrahavimas atliekamas heksanu iš paviršinių, gruntinių vandenų ir nuotekų. Metodikoje, aprašytoje Lietuvos Respublikos Aplinkos apsaugos normatyviniame dokumente LAND 90-2010 nurodyta, kad tiriant nuotekas, naftos produktų ekstrakcija pirmiausiai atliekama chloroformu, o paskui liekana tirpinama heksane.

Naftos produktų nustatymui vandenyje naudojami dujų chromatografijos, infraraudonųjų spindulių spektrofotometrijos, svorio ir kiti metodai [1, 4, 5].

Tyrimui buvo pasirinktas svorio metodas mineralinei naftai nustatyti LAND 90-2010. Šio metodo principas – mineralinė nafta iš vandens (nuotekų) ekstrahuojama tirpikliu chloroformu (taikomi keli ekstrakcijos ciklai). Iš ekstrakto išgarinamas tirpiklis, liekana tirpinama nepoliniame tirpiklyje heksane ir praleidžiama per chromatografinę kolonėlę, užpildytą aliuminio oksidu, sulaikančiu visus polinius junginius. Eliuatas išgarinamas, nepoliniai ir mažai poliniai angliavandeniliai sveriami. Apskaičiuojama naftos produktų koncentracija mėginyje (nepolinių ir mažo poliškumo angliavandenilių, tirpstančių nepoliniuose tirpikliuose, kurių neadsorbuoja aliuminio oksidas, suma).

Siekiant supaprastinti naftos produktų nustatymo eigą ir sumažinti kenksmingų cheminių medžiagų naudojimą (chloroformas yra kancerogenas, pasižymi ūmiu toksiškumu, dirgina odą ir akis, ilgą laiką pakartotinai įkvėpiant sukelia sunkius sveikatos sutrikimus) Vilniaus kolegijos Agrotechnologijų fakulteto laboratorijoje bendradarbiaujant su Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamento Vilniaus analitinės kontrolės skyriumi buvo atliktas tyrimas, kurio tikslas – modifikuoti svorio metodą mineralinei naftai vandenyje nustatyti LAND 90-2010. Tikslui pasiekti iškelti uždaviniai:

1. Ekstrahuoti mineralinę naftą iš vandens chloroformu (3 ekstrakcijos) ir atlikti koncentracijos nustatymą svorio metodu kaip aprašyta LAND 90-2010.
2. Ekstrahuoti mineralinę naftą iš vandens heksanu (1 ekstrakcija) ir atlikti koncentracijos nustatymą modifikuotu svorio metodu.
3. Atlikti medžiagų, trukdančių mineralinės naftos nustatymui, tyrimą.
4. Įvertinti modifikuoto tyrimo metodo tikslumą ir tinkamumą.

Tyrimui buvo naudojamas pagamintas žinomos koncentracijos standartinis tirpalas bei lietaus nuotekų mėginys, kuris buvo paimtas ir saugomas laikantis standartų LST EN ISO 5667-10 ir ISO 5667-3 reikalavimų.

## Tyrimo metodai

**Mėginių paėmimas ir saugojimas.** Lietaus nuotekų mėginio ėmimo vieta buvo parinkta ir mėginys paimtas taip, kad kuo tiksliau atspindėtų viso nuotekų srauto cheminę sudėtį ėmimo metu. Tyrimui buvo paimtas momentinis mėginys rankiniu būdu (semtuvu) iš karto po lietaus iš nuotekų vamzdžio esančio Elektrėnų mieste [6, 7].

**Mineralinės naftos nustatymas pagal metodiką, aprašytą LAND 90-2010 „Vandens kokybė. Svorio metodas mineralinei naftai (naftos produktams) nustatyti“.** Tyrimui buvo pagamintas 6,22 mg/l koncentracijos mėginys (BAM, naftos produktų mišinys iš dyzelino ir naftinio tepalo, 1:1). Pagal metodiką, aprašytą žemiau, buvo tiriamas ir lietaus nuotekų mėginys. Parūgštinus druskos rūgšties (Sigma-Aldrich, 37 %) tirpalu (1:1) iki pH = 2 (pH-metras PHM 210) ir įpylus 25 ml chloroformo (Sigma-Aldrich, 99-99,4 %), indo turinys buvo maišomas (magnetinė maišyklė Biosan SIA MMS-3000, 700 aps./min). Po 30 min. ekstraktas dalijamajame piltuve buvo atskirtas (ekstrakcija chloroformu kartojama 3 kartus), surinktas į kūginę kolbą ir sausai išgarintas. Ekstrakto liekana ištirpinta 4 ml heksano (Fluka, ≥ 97,0 %) buvo supilta į chromatografinę kolonėlę (l = 250 mm, d = 10 mm) užpildytą 6 g aliuminio oksido (Sigma-Aldrich,

Brockmann I bazinis, dalelių dydis ~ 150 mesh, poros 58 Å). Eliuatas buvo surinktas į pasvertą (svarstyklės Mettler Toledo AB 204-S) biuską. Išgarinus eliuatą, biuskas su medžiaga buvo pasvertas ir apskaičiuotas mineralinės naftos kiekis mėginyje (1).

**Mineralinės naftos nustatymas modifikuotu LAND 90-2010 „Vandens kokybė. Svorio metodas mineralinei naftai (naftos produktams) nustatyti“ metodu.** Į užsukamą indą buvo įpilta 500 ml dist. vandens ir 1 ml kokybės valdymo standartinio tirpalo (pagaminto mėginio koncentracija 6,22 mg/l). Modifikuotu metodu buvo tiriamas ir paimtas lietaus nuotekų mėginys. Parūgštinus druskos rūgšties tirpalu iki pH = 2 ir įpylus 25 ml heksano, indo turinys buvo maišomas 30 min. Praėjus nurodytam laikui, ekstraktas dalijamajame piltuve buvo atskirtas ir išvalytas nuo polinių junginių chromatografinėje kolonėlėje užpildytoje 6 g aliuminio oksido. Eliuatas buvo surinktas į pasvertą biuską ir išgarintas. Pasvėrus biuską su medžiaga apskaičiuotas mineralinės naftos kiekis mėginyje pagal formulę (1):

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{V} \times 100 \quad (1)$$

čia  $m_1$  – biukso masė su mineraline nafta, mg;

$m_2$  – tuščio biukso masė, mg;

$V$  – analizei paimto vandens tūris, ml.

Ištyrus standartinį tirpalą, buvo paskaičiuota ir įvertinta išgautis:

$$I\check{S} = \frac{X_g}{X_{id}} \times 100\% \quad (2)$$

čia  $X_g$  – apskaičiuota gautoji vertė, mg/l;

$X_{id}$  – apskaičiuota įdėtoji vertė, mg/l.

Išgautis turi būti 70–100 %.

**Skandinavių medžiagų nustatymas pagal metodiką, pateiktą standarte LST EN 872:2005 „Vandens kokybė. Skandinavių medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas“.** Lietaus nuotekų mėginio 500 ml buvo košiama (įranga košimui vakuume Nalgenen Filter Funel ir siurblys Mini-Laborapumpen) pro iki pastovios masės išskaitintą (džiovinimo spinta Ecocell, palaikanti  $105 \pm 2$  °C temperatūrą) stiklo pluošto filtrą (d = 47 mm, poros 1,2 μm). Filtras su medžiaga buvo išdžiovintas tomis pačiomis sąlygomis iki pastovios masės (svarstyklės Mettler Toledo AB 204-S). Skandinavių medžiagų koncentracija apskaičiuota pagal formulę:

$$\frac{1000 \times (b - a)}{V}, \quad (3)$$

čia  $b$  – filtro masė po filtravimo, mg;  
 $a$  – filtro masė prieš filtravimą, mg;  
 $V$  – analizei paimto vandens tūris, ml.

**Riebalų koncentracijos nustatymas kaip aprašyta „Lietuvos aplinkos apsaugos ministerija, Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimų metodai. Cheminiai analizės metodai, 2 dalis, 1994 m., 188 psl.“.** Riebalų koncentracijos nustatymui 500 ml lietaus nuotekų mėginio buvo sausai išgarinta porceliano lėkštelėje vandens vonelėje (GFL, 100 °C). Sausa liekana buvo kiekybiškai perkelta į filtrinio popieriaus (balta juosta) paketėlį, kuris buvo patalpintas į ekstrakcijos filtrą (33 × 80 mm) ir iki pastovaus svorio iškaitintą (džiovinimo spinta Ecocell, palaikanti 105 ± 2 °C temperatūrą) ekstrakcijos indelį. Riebalų ekstrakcija dietileteriu (Sigma-Aldrich, ≥ 99,5 %) buvo atliekama Soksleto aparatu (SOXTHERM 2000 AUTOMATIC su kompresoriumi JUN-AIR). Riebalų koncentracija nuotekose buvo apskaičiuota pasvėrus (svarstyklės Mettler Toledo AB 204-S) iki pastovios masės iškaitintą ekstrakcijos indelį:

$$X = \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{V}, \quad (4)$$

čia  $m_1$  – tuščio ekstrakcijos indelio masė, g;  
 $m_2$  – ekstrakcijos indelio su riebalais masė, g;  
 $V$  – analizei paimto vandens tūris, l.

**Detergentų koncentracijos nustatymas pagal metodiką, aprašytą LST EN 903:2000 „Vandens kokybė. Anijoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų nustatymas matuojant metileno mėlio rodiklį (MBAS) (ISO 7875-1:1984, modifikuotas)“.** Detergentų koncentracijai nuotekose nustatyti 100 ml paimto mėginio buvo ekstrahuojama chloroformu (Sigma-Aldrich, 99,0-99,4 %), pridėjus neutraliojo metileno mėlio tirpalo (Sigma-Aldrich, min 85 %) ir buferinio tirpalo (pagamintas iš NaHCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 99,7 %) ir NaCO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 99,0 %)). Atskyrus organinį sluoksnį, buvo įpilta rūgštinio metileno mėlio tirpalo, distiliuoto vandens ir purtoma 1 min. Perfiltravus per vatą ir atskiedus iki 50 ml, anijoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų koncentracija mėginyje buvo nustatyta išmatuojant optinį tankį (spektrometras Genesys 20, kiuvetė 10 mm, λ = 650 nm). Rezultatas apskaičiuotas pagal formulę:

$$x = (A_1 - A_0) \times F \times \frac{1000}{V}, \quad (5)$$

kur

$$F = \frac{\frac{C_1}{(A_1 - A_0)} + \dots + \frac{C_n}{(A_n - A_0)}}{n}, \quad (6)$$

čia  $A_1$  – mėginio optinis tankis;  
 $A_0$  – tuščiojo mėginio optinis tankis;  
 $F$  – koeficientas apskaičiuotas iš kalibravimo kreivės duomenų;  
 $V$  – analizei paimto mėginio tūris, ml;  
 $1000/V$  – mėginio praskiedimas (kartais);  
 $C$  – koncentracija, mg/100 ml.

Skirtingais metodais gauti tyrimų rezultatai pateikti 1 ir 2 lentelėse.

**Gautų rezultatų įvertinimas statistiniais metodais.** Tyrimo rezultatai gauti tiriant standartinį tirpalą ir lietaus nuotekų mėginį pagal metodiką, aprašytą LAND 90-2010, ir modifikavus šį tyrimo metodą, buvo įvertinti statistiniais metodais. Kiekvienu metodu gautų rezultatų vidurkis ( $\bar{x}$ ) buvo apskaičiuotas [8]:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (7)$$

čia  $x_i$  – atskiro matavimo rezultatas;  
 $n$  – matavimų skaičius.

Standartinis nuokrypis ( $S$ ) buvo apskaičiuotas [8]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (8)$$

čia  $x_i$  – atskiro matavimo rezultatas;  
 $\bar{x}$  – rezultatų vidurkis (7);  
 $n$  – matavimų skaičius.

Tyrimo metodo, kuris aprašytas LAND 90-2010, nustatyti parametrai buvo pažymėti: rezultatų vidurkis  $\bar{x}_1$ , standartinis nuokrypis  $S_1$ , matavimų skaičius  $n_1$ . Modifikuotu metodu gautų rezultatų vidurkis buvo pažymėtas  $\bar{x}_2$ , standartinis nuokrypis  $S_2$ , matavimų skaičius  $n_2$ . Modifikuotu ir nmodifikuotu metodais gautų rezultatų vidurkiai buvo palyginti taikant Stjudento t-testą

nepriklausomų imčių porai. Tam buvo suformuluotos nulinė ( $H_0$ ) ir alternatyvi hipotezės ( $H_1$ ):

$$H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$$

$$H_1: \bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$$

Nulinės hipotezės tikrinimui buvo apskaičiuota eksperimentinė  $t$  kriterijaus reikšmė:

$$t_{\text{eksp}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{\text{diff}}} \quad (9)$$

Kur

$$S_{\text{diff}} = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \quad (10)$$

čia  $\bar{x}_1$  ir  $\bar{x}_2$  – nemodifikuotu ir modifikuotu metodais gautų rezultatų vidurkiai (7);

$n_1$  ir  $n_2$  – nemodifikuotu ir modifikuotu metodais atliktų matavimų skaičius;

$S_1$  ir  $S_2$  – nemodifikuotu ir modifikuotu metodais gautų rezultatų standartiniai nuokrypiai (8);

$S_{\text{diff}}$  – apjungtas standartinis nuokrypis.

Kritinė  $t$  kriterijaus ( $t_{\text{krit}}$ ) reikšmė (esant pasiklivimo lygmeniui  $P = 95\%$  ir atitinkamam laisvės laipsniui ( $f$ ) skaičiui) paimta iš statistinės lentelės. Laisvės laipsnių skaičius buvo apskaičiuotas pagal formulę:

$$f = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{(S_1^2/n_1)^2}{n_1-1} + \frac{(S_2^2/n_2)^2}{n_2-1}} \quad (11)$$

Palyginus  $t_{\text{krit}}$  ir  $t_{\text{eksp}}$  kriterijų reikšmes buvo sprendžiama apie skirtingais metodais gautų rezultatų vidurkių tarpusavio atitikimą [8].

Fišerio  $F$ -testu buvo lyginama skirtingais metodais gautų rezultatų sklaida. Tam buvo tikrinama nulinė hipotezė:

$$H_0: S_1 = S_2$$

$$H_1: S_1 \neq S_2$$

$H_0$  buvo tikrinama lyginant eksperimentinę  $F$  kriterijaus reikšmę ( $F_{\text{eksp}}$ ) su kritine ( $F_{\text{krit}}$ ), kuri paimta iš statistinės lentelės (esant  $P = 95\%$  ir  $f = n - 1$ ). Eksperimentinė  $F$  kriterijaus reikšmė apskaičiuota [8]:

$$F_{\text{eksp}} = \frac{S_2^2}{S_1^2} \quad (12)$$

čia  $S_1$  ir  $S_2$  – nemodifikuotu ir modifikuotu metodais gautų rezultatų standartiniai nuokrypiai (8);

Įvertintas modifikuoto ir nemodifikuoto metodo tikslumas (teisingumas ir glaudumas):

$$T = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\mu} \times 100 \quad (13)$$

čia  $T$  – teisingumas;

$\bar{x}$  – rezultatų vidurkis (apskaičiuojamas modifikuotam ir nemodifikuotam tyrimo metodui) (7);  
 $\mu$  – priskirtoji vertė.

Teisingumo vertė atitinka tyrimo metodui keliamus reikalavimus, kai  $|\bar{x} - \mu| \leq 2S$  [9, 10].

$$SSN = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (14)$$

čia  $SSN$  – glaudumas;

$\bar{x}$  – rezultatų vidurkis (apskaičiuojamas modifikuotam ir nemodifikuotam tyrimo metodui) (7);  
 $S$  – standartinis nuokrypis (apskaičiuojamas modifikuotam ir nemodifikuotam tyrimo metodui) (8).

Gauta glaudumo vertė tenkina metodo aprašyme pateiktus reikalavimus, kai  $SSN \leq SSN_m$  [9].

Nustatyti cheminių parametrų rezultatai pateikti 3 lentelėje.

## Rezultatai ir jų aptarimas

Išnagrinėjus 1 lentelėje ir 1 paveiksle pateiktus duomenis matoma, kad tyrimo rezultatai (tiriant pagamintą 6,22 mg/l koncentracijos mėginį), gauti taikant modifikuotą ir nemodifikuotą tyrimo metodus, yra duotose ribose t. y. išgautis nuo 70 iki 100 %, išskyrus du rezultatus (106,0 ir 54,6 %), kurie buvo gauti taikant tyrimo metodą, aprašytą LAND 90-2010. Spėjama, kad šiems rezultatams turėjo įtakos žmogiškasis faktorius (atsitiktinė paklaida). Todėl jie buvo atmesti, kaip per daug nukrypę nuo kitų rezultatų ir nenaudoti įvertinant metodo tikslumą bei statistiškai apdorojant duomenis. Taip pat pastebėta, kad rezultatų, gautų nemodifikuotu tyrimo metodu, sklaida yra didesnė (nuo 3,4 iki 6,6 mg/l,  $S = 0,54$  mg/l), nei rezultatų, gautų supaprastintu metodu (nuo 5,2 iki 6,2 mg/l,  $S = 0,47$  mg/l). Manoma, kad tam įtakos galėjo turėti didelis skaičius atsitiktinių paklaidų, kurių atsiradimo šaltinis yra kelios ekstrakcijos stadijos chloroformu.

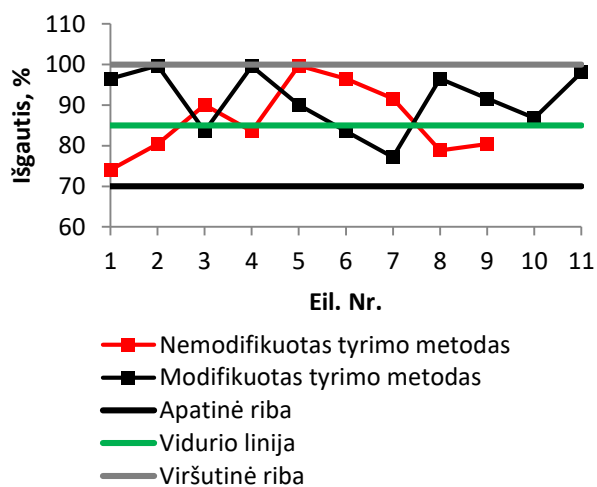
**1 lentelė.** Standartinio tirpalo tyrimo rezultatai

Eil. Nr.	Tyrimo metodas			
	Nemodifikuotas ekstraktacija chloroformu		Modifikuotas ekstraktacija heksanu	
	c, mg/l	Išgautis, %	c, mg/l	Išgautis, %
1	4,6	74,0	6,0	96,5
2	5,0	80,4	6,2	99,7
3	5,6	90,0	5,2	83,6
4	6,6	106,0	6,2	99,6
5	5,2	83,6	5,6	90,0
6	3,4	54,6	5,2	83,6
7	6,2	99,7	4,8	77,2
8	6,0	96,5	6,0	96,5
9	5,7	91,6	5,7	91,6
10	4,9	78,8	5,4	86,8
11	5,0	80,4	6,1	98,1

Išnagrinėjus 3 lentelėje pateiktus duomenis ir palyginus su nustatytais kriterijais ( $|\bar{x} - \mu| \leq 2 \cdot S$ ) galima teigti, kad modifikuotas ir nemodifikuotas tyrimo metodai yra tiksūs. Tyrimo metodų teisingumas tenkina nustatytus kriterijus: modifikuoto metodo 0,52 mg/l < 0,94 mg/l; nemodifikuoto metodo 0,82 mg/l < 1,08 mg/l. Glaudumas nebuvo vertintas, nes metodikoje nepateiktas metodo glaudumas (SSNm).

Lietaus nuotekų mėginio įvertinimui buvo atlikti papildomi tyrimai: skendinčių medžiagų, detergentų ir riebalų nustatymas.

Skendinčias medžiagas vandenyje sudaro netirpios organinės ir mineralinės medžiagos. Jų paviršiuje nusėda naftos produktai ir gali paveikti tyrimo rezultata. Skendinčių medžiagų kiekis mėginyje buvo nustatytas košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodu [11]. Gauta skendinčių medžiagų koncentracija – 9,8 mg/l.



**1 pav.** Išgavos diagrama

**2 lentelė.** Nuotekų mėginio tyrimo rezultatai

Eil. Nr.	Tyrimo metodas	
	Nemodifikuotas ekstraktacija chloroformu	Modifikuotas ekstraktacija heksanu
	c, mg/l	c, mg/l
1	13	21
2	15	23
3	15	18
4	23	23
5	21	18
6	14	-

Sintetinės paviršinio aktyvumo medžiagos (PAM) trukdo ekstrakcijos procedūrai. Jų koncentracija nuotekų mėginyje buvo nustatyta spektrometriškai [12]. Gauta detergentų koncentracija mažesnė nei 0,1 mg/l (žemiau nustatymo ribos). Vadinasi, detergentai ekstrakcijos procedūrai įtakos neturėjo.

Pagal naftos produktų nustatymo metodiką, didelė gyvulinių ir augalinių riebalų koncentracija (neturi viršyti 150 mg/l) tiriamuosiuose mėginiuose padidina naftos produktų rezultatą. Lietaus nuotekų mėginio įvertinimui riebalų koncentracija buvo nustatyta Soksleto metodu [1]. Tyrimas parodė, kad nuotekose jų yra nedaug (1 mg/l). Todėl galima teigti, kad mėginyje esantys riebalai naftos produktų rezultato nepaveikė.

Naftos produktų nustatymo nuotekų mėginyje rezultatai pateikti 2 lentelėje.

**3 lentelė.** Skirtingais metodais nustatytų parametų rezultatai

Parametras	Tyrimo metodas	
	Nemodifikuotas	Modifikuotas
Standartinis tirpalas		
$\bar{x}$	5,4 mg/l	5,7 mg/l
S	0,54 mg/l	0,47 mg/l
T	13,2 %	8,4 %
SSN	10 %	8 %
n	9	11
Nuotekų mėginys		
$\bar{x}$	17 mg/l	21 mg/l
S	4,1 mg/l	2,5 mg/l
n	6	5

Išnagrinėjus naftos produktų nustatymo duomenis, pateiktus 3 lentelėje matoma, kad standartinio tirpalo ir nuotekų mėginio rezultatų vidurkiai, gauti modifikuotu tyrimo metodu, yra didesni, o rezultatų sklaida yra mažesnė, palyginus su šiais parametrais nustatytais pagal LAND 90-2010. Manoma, kad supaprastintu tyrimo metodu gauti rezultatai yra tikslesni, nes analizė neprarandama ekstrahuojant mėginį kelis kartus chloroformu.

Naftos produktų nustatymo rezultatų analizei pritaikius Stjudento t-testą nepriklausomų imčių porai buvo nustatyta, kad skirtumas tarp skirtingais

metodais gautų rezultatų vidurkių yra nereikšmingas (žinomos koncentracijos mėginio  $1,3753 < 2,1199$  esant  $P = 95 \%$  ir  $f = 16$  ir natūralaus mėginio  $0,3437 < 2,7764$  esant  $P = 95 \%$  ir  $f = 4$ ). Fišerio F-testas parodė, kad skirtingais metodais gautų rezultatų sklaida, tiriant žinomos koncentracijos mėginį, nesiskiria ( $1,3171 < 3,0717$  esant  $P = 95 \%$ ). Tačiau, nuotekų mėginio rezultatų sklaida skiriasi ( $43,9972 > 6,5914$  esant  $P = 95 \%$ ). Manoma, kad šis skirtumas

galėjo atsirasti dėl blogai homogenizuoto mėginio (tarpiniai skaičiavimai pateikti 3 lentelėje). Apibendrinat rezultatus, gautus tiriant žinomos koncentracijos ir nuotekų mėginį modifikuotu (ekstrahuojant ne chloroformu, bet heksanu bei sumažinus ekstrakcijų skaičių) ir nemodifikuotu metodais galima teigti, kad gauti rezultatai skiriasi nereikšmingai..

## Išvados

Naftos produktų nustatymo nuotekose metodika, aprašyta LAND 90-2010, buvo sėkmingai supaprastinta. Mineralinė nafta iš žinomos koncentracijos ir lietaus nuotekų mėginio buvo ekstrahuota heksanu (1 ekstrakcija). Tyrimo rezultatai

parodė, kad modifikuotas tyrimo metodas yra tikslus ir tinkamas taikyti laboratorijoje.

## Literatūra

1. Lietuvos Aplinkos apsaugos ministerija. (1994). Unifikuoti nuotekų ir paviršinių vandenų kokybės tyrimo metodai. I dalis. Cheminiai analizės metodai. Vilnius: AAM leidybos biuras, ISBN 9986-566-08-8.
2. Wardley-Smith, J. (2012). The Prevention of Oil Pollution. Springer Science & Business Media, 310 p. ISBN 9401173478, 9789401173476.
3. Vičkačkaitė V. (2008). Ekstrakiniai mėginio paruošimo dujų chromatografinėi analizei metodai. Vilnius: VU leidykla, ISBN 978-9955-33-277-0.
4. LST EN ISO 9377-2:2002. Vandens kokybė. Angliavandenilinio rodiklio nustatymas. 2 dalis. Metodas, naudojant ekstrahavimą ir dujų chromatografiją (ISO 9377-2:2000).
5. LAND 90-2010. Vandens kokybė. Svorio metodas mineralinei naftai (naftos produktams) nustatyti. LR aplinkos ministro 2010-04-20 įsakymas Nr. D1-321.
6. LST EN ISO 5667-10:2011. Vandens kokybė. Mėginių ėmimas. 10 dalis. Nurodymai, kaip imti nuotekų mėginius (tapatus ISO 5667-10:1992).
7. ISO 5667-3:2018. Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples.
8. Stephen L. R. et al. (2009). Practical Statistics for the Analytical Scientist. A Banch Guide. 2nd Edition. UK: LGC publishing, ISBN 978-0-85404-131-2.
9. LST ISO 5725-2+AC1:2006. Matavimo metodų tikslumas (teisingumas ir glaudumas) ir įvertinimo rezultatai. 2 dalis. Pagrindinis metodas nustatyti standartinio metodo pakartojamumą ir atkuriamumą.
10. Magnusson, B. and Örnemark, U. (eds.). (2014) Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics 2nd ed. ISBN 978-91-87461-59-0.
11. LST EN 872:2005. Vandens kokybė. Suspenduotų medžiagų nustatymas. Košimo pro stiklo pluošto koštuvą metodas.
12. LST EN 903:2000. Vandens kokybė. Anijoninių paviršiaus aktyviųjų medžiagų nustatymas matuojant metileno mėlio rodiklį (MBAS) (ISO 7875-1:1984, modifikuotas).

## MODIFICATION OF THE WEIGHT METHOD FOR THE DETERMINATION OF MINERAL OIL

### Summary

Mineral Oil (oil products) is a mixture of saturated and unsaturated aliphatic, alicyclic, aromatic hydrocarbons, saturated and unsaturated heterocyclic compounds (containing oxygen, sulphur and nitrogen atoms).

One of the methods used for the determination of mineral oil in water is LAND 90-2010 "Water quality. Determination of mineral oil (oil products) by weight method". As described in this method, the extraction (three-step procedure) of mineral oil from samples is performed using chloroform. Due to the toxicity and carcinogenicity of chloroform, it was replaced by hexane and the method was simplified (one-step procedure). Modification of the weight method for the determination of mineral oil in wastewater was performed in the Faculty of Agrotechnologies of Vilniaus kolegija / University of Applied Sciences, in cooperation with the Vilnius Analytical Control Division of the Environment Protection Agency. In order to analyse the suitability of the modified method, a standard solution (concentration 6,22 mg/l) and a wastewater sample were used. Sampling and storage were performed in accordance with LST EN ISO 5667-10:2011 "Water Quality - Sampling - Part 10: Guidance on sampling of wastewaters" and ISO 5667-3:2018 "Water Quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples". Furthermore, suspended solids, detergents and fats (that have an influence on the result) were determined in the wastewater sample using standard methods: LST EN 872:2005 "Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters", LST EN 903:2000 "Water quality - Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index MBAS", and fats were determined by Soxhlet extraction.

The values obtained by modified and unmodified methods were compared using statistical analysis. Moreover, the truthfulness and precision of the modified method were evaluated. The results revealed that the modified method is precise and suitable for the determination of mineral oil in wastewater.

**Keywords:** oil products, mineral oil, wastewater.

### Informacija apie autorius

**Dr. Inga Stankevičienė.** Vilniaus kolegijos, Agrotechnologijų fakulteto chemijos katedros docentė, Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamento Vilniaus analitinės kontrolės skyriaus vyriausioji specialistė. Mokslinių tyrimų laukas: chemija, aplinkosauga.

El pašto adresas: [inga.stankeviciene@atf.viko.lt](mailto:inga.stankeviciene@atf.viko.lt), [inga.stankeviciene@aaa.am.lt](mailto:inga.stankeviciene@aaa.am.lt)

**Karolina Jakštaitė.** Aplinkos apsaugos agentūros Aplinkos tyrimų departamento Vilniaus analitinės kontrolės skyriaus aplinkos chemikė. Mokslinių tyrimų laukas: chemija, aplinkosauga, biologija.

El pašto adresas: [karolina.jakstaite@aaa.am.lt](mailto:karolina.jakstaite@aaa.am.lt)