

MAREK GAŚIOREK*

**OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI
ROPOPOCHODNYCH W WODZIE I OSADACH DENNYCH
METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ**

Streszczenie

Zaproponowano sposób oznaczania zawartości substancji ropopochodnych w wodzie i osadach dennych jako sumy zawartości węglowodorów. Analizę zawartości substancji ropopochodnych w w/w próbkach środowiskowych przeprowadzono w oparciu o technikę kapilarnej chromatografii gazowej. Próbki wody i osadów pobrano z kanału portowego Odry w Nowej Soli.

Słowa kluczowe: substancje ropopochodne, analiza wody, chromatografia gazowa

Wprowadzenie

Węglowodory zaliczane są do najczęściej występujących, organicznych zanieczyszczeń środowiska. Wody naturalne, jako jeden z podstawowych elementów środowiska, w chwili obecnej są szczególnie narażone na negatywne oddziaływania zanieczyszczeń węglowodorowych. Zwykle wiąże się to z powszechnym wykorzystywaniem przez człowieka produktów ropopochodnych, których głównym źródłem jest ropa naftowa. Podstawowym składnikiem produktów ropopochodnych takich jak: benzyna, oleje napędowe, nafta, mazut itp są węglowodory alifatyczne, obok których często występują pewne ilości węglowodorów naftenowych i aromatycznych. Związki te różnymi drogami przedostają się do środowiska wodnego [Dojlido 1995]. Istnieje zatem konieczność analizowania próbek środowiskowych, wywodzących się ze środowiska wodnego, na zawartość substancji ropopochodnych.

* Uniwersytet Zielonogórski, Instytut Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Wody, Ścieków i Odpadów

Oznaczanie ropopochodnych opiera się najczęściej na metodzie chromatografii gazowej z wykorzystaniem kolumn kapilarnych i detektora FID [US EPA 1999]. Przygotowanie do analizy próbek środowiska wodnego jest dość kłopotliwe i czasochłonne, zwłaszcza wtedy, gdy zachodzi konieczność rozdzielenia faz, ekstrakcyjnego wyodrębniania analizowanych węglowodorów itp. [Bartulewicz i in. 1997]. Jeżeli zachodzi potrzeba identyfikacji poszczególnych węglowodorów tworzących mieszaninę substancji ropopochodnych, koniecznym staje się zastosowanie warunków chromatograficznych umożliwiających rozdział i pełną analizę analitu [TNRCC 2001]. Zwykle sprowadza się to do warunków umożliwiających analizę węglowodorów od C7 do C30 [Polska Norma 1994]. W niniejszej pracy podjęto próbę opracowania sposobu oznaczenia zawartości substancji ropopochodnych jako sumy zawartości węglowodorów w przeliczeniu na n-heptan. Wykorzystując technikę kapilarną chromatografii gazowej wykonano odpowiednie analizy dla próbek wody i próbek osadów dennych.

Przedmiot i metodyka badań

Za miarę substancji ropopochodnych przyjęto sumaryczną zawartość węglowodorów oznaczoną metodą chromatografii gazowej. Próbki wody i osadów dennych pobrano w dziesięciu punktach pomiarowych umiejscowionych w kanale portowym Odry w Nowej Soli [Sadecka i in. 2007, Krupińska i Płuciennik-Koropczuk 2008]. Pobrane próbki wody i osadów po wstępnym przygotowaniu poddawano ekstrakcji pentanem, a uzyskane ekstrakty analizowano chromatograficznie oznaczając w nich sumaryczną zawartość węglowodorów (C₇-C₃₀) w przeliczeniu na heptan. Analizy chromatograficzne przeprowadzono przy pomocy chromatografu gazowego GC-17A firmy Shimadzu, stosując kolumnę kapilarną i detektor FID.

Po badaniach wstępnych ustalono następujące warunki chromatografowania:

- detektor: FID, gaz nośny: azot;
- kolumna kapilarna: ZB-5, długość: 30 m, ID: 0,25 mm, film: 0,25 µm;
- temperatura kolumny (program): początkowo 4 minuty w temperaturze 40°C, po czym przyrost temperatury z szybkością 20°/min do 300°C i ostatecznie 10 minut w temperaturze 300°C (czas: 27 minut);
- temperatura injektora: 250°C;
- temperatura detektora: 300°C.

Poniżej przedstawiono procedury oznaczania zawartości substancji ropopochodnych w wodzie (procedura oparta na normie PN-C-04643: 1994) i osadach dennych (procedura opracowana z wykorzystaniem niektórych elementów normy PN-C-04643: 1994) oraz procedurę wyznaczania współczynnika ekstrakcji ropopochodnych z osadów

Procedura oznaczania zawartości substancji ropopochodnych w wodzie

- Wstępne przygotowanie
Pobraną próbkę wody, w razie potrzeby poddajemy odwirowaniu w celu oddzielenia fazy stałej (zawiesiny, osady).
- Ekstrakcja substancji ropopochodnych
Pobieramy 50 cm³ badanej wody i umieszczamy w kolbce, do której następnie dodajemy 1 cm³ ekstrahenta (pentanu) o czystości chromatograficznej i szczelnie zamykamy. Całość dokładnie mieszamy i wytrząsamy przez 5 min. w celu ekstrakcji substancji ropopochodnych. Po ekstrakcji całość odstawiamy w celu rozdzielenia faz i w razie potrzeby poddajemy wirowaniu jeśli rozdział faz jest utrudniony.
- Analiza chromatograficzna
Ustalamy warunki chromatografowania i dla nich uzyskujemy linię bazową chromatogramu. Następnie wykonujemy chromatogram ekstrahenta (pentanu) i chromatogramy kontrolne roztworów wzorcowych o odpowiednich stężeniach w celu uzyskania krzywej kalibracyjnej: $S_w = f(c_w)$ gdzie: S_w – powierzchnia pików wzorca, c_w – stężenie wzorca. Jeśli dokonujemy analizy ropopochodnych w przeliczeniu na heptan to wzorcem musi być heptan o czystości chromatograficznej. Następnie w takich samych warunkach wykonujemy chromatogram ekstraktu z próbki wody. Za miarę zawartości substancji ropopochodnych przyjmujemy sumaryczną powierzchnię S wszystkich pików leżących w zakresie czasów retencji powyżej pików ekstrahenta.

Procedura oznaczania zawartości substancji ropopochodnych w osadach

- Wstępne przygotowanie
Pobraną próbkę osadu dennego (osad, muł, gęsta zawiesina itp.) poddajemy odwirowaniu (5 min, 5000 obr./min) w celu oddzielenia fazy ciekłej, którą dekantujemy z nad odwirowanego osadu i zachowujemy dla dalszych badań.
- Oznaczenie suchej masy osadu
W odwirowanym osadzie wykonujemy oznaczenie na zawartość suchej masy (metoda wagowa, temperatura suszenia: 105°C, czas suszenia: do stałej masy). Z odważki odwirowanego osadu o masie m uzyskujemy wysuszony osad o masie m_{sm} , którego udział w odwirowanej próbce osadu wynosi: $x_{sm} = m_{sm}/m$.
- Ekstrakcja substancji ropopochodnych
Równoległe z tej samej próbki odwirowanego osadu pobieramy 10 g tego osadu i umieszczamy w naczyniu z nakrętką z tworzywa i membraną PTFE. Następnie do naczynia dodajemy 5 cm³ ekstrahenta (pentanu) o czystości chromatograficznej, szczelnie zamykamy, całość dokładnie mieszamy w celu uzyskania zawiesiny i pozostawiamy na 24 godziny w celu ekstrakcji substancji

ropopochodnych. Proces ekstrakcji przebiega wydajniej jeśli naczynka z ekstrahowanymi próbkami umieścimy na ściśle określony czas w wytrząsarce.

- Analiza chromatograficzna

Ustalamy warunki chromatografowania i dla nich uzyskujemy linię bazową chromatogramu. Następnie wykonujemy chromatogram ekstrahenta (pentanu) i chromatogramy kontrolne roztworów wzorcowych o odpowiednich stężeniach w celu uzyskania krzywej kalibracyjnej: $S_w = f(c_w)$ gdzie: S_w – powierzchnia pików (pików) wzorca, c_w – stężenie wzorca. Ponieważ dokonujemy analizy ropopochodnych w przeliczeniu na heptan, jako wzorzec stosujemy heptan o czystości chromatograficznej. Następnie w takich samych warunkach wykonujemy chromatogram ekstraktu z osadu. Za miarę zawartości substancji ropopochodnych przyjmujemy sumaryczną powierzchnię S wszystkich pików leżących w zakresie czasów retencji powyżej pików ekstrahenta.

Procedura wyznaczenie współczynnika ekstrakcji ropopochodnych z osadu

Do 10 g próbki odwirowanego osadu dodajemy ściśle określoną ilość wzorca w 5 cm³ ekstrahenta, porównywalną z zawartością ropopochodnych występujących w próbce (np. 5 cm³ roztworu heptanu w pentanie o stężeniu 10 µg heptanu/cm³). Następnie wykonujemy ekstrakcję i analizę chromatograficzną (chromatogram - pik S_w^E). Równolegle wykonujemy analizę chromatograficzną tej samej ilości wzorca w 5 cm³ ekstrahenta z pominięciem etapu mieszania z osadem i etapu ekstrakcji (chromatogram - pik S_w). Dla takiej samej próbki, w identyczny sposób wykonujemy ekstrakcję czystym ekstrahentem i analizę chromatograficzną ekstraktu (chromatogram - pik S). Analizy chromatograficzne wszystkich ekstraktów wykonujemy w identyczny sposób, w takich samych warunkach. Porównując powierzchnie tak uzyskanych pików wzorca wyznaczamy współczynnik ekstrakcji ropopochodnych z osadu W_E wg wzoru:

$$W_E = (S_w^E - S)/S_w \quad (1)$$

gdzie:

S_w^E - powierzchnia pików wzorca dodanego do próbki i poddanego ekstrakcji, odpowiadająca ilości wzorca odzyskanego z próbki na drodze ekstrakcji;

S - powierzchnia pików o czasie retencji wzorca w ekstrakcie (bez dodatku wzorca, tzw. „ślepa próba”);

S_w - powierzchnia pików wzorca z pominięciem etapu mieszania z próbką i ekstrakcji, odpowiadająca rzeczywistej ilości dodanego wzorca.

Dla określonego stosunku objętości ekstrahenta do masy osadu należy wyznaczyć średnią wartość współczynnika W_E .

Wyniki badań i dyskusja

Przyjmując za miarę zawartości substancji ropopochodnych sumę zawartości węglowodorów, z chromatogramów analizowanych ekstraktów należy wyznaczyć sumaryczne pola powierzchni wszystkich pików wchodzących w skład danego chromatogramu (S), za wyjątkiem pików ekstrahenta.

Stężenie substancji ropopochodnych w wodzie – x [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] można obliczać ze wzoru:

$$x = S \cdot c_w \cdot V_E \cdot 1000 / S_w \cdot V \cdot W_E \quad (2)$$

gdzie:

S – pole powierzchni pików próbki,

S_w – pole powierzchni pików wzorca,

c_w – stężenie wzorca [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$],

V_E – objętość ekstrahenta [cm^3],

V – objętość próbki wody [cm^3],

W_E – współczynnik ekstrakcji ropopochodnych z wody.

Zwykle jednak należy uzyskać krzywą kalibracji i z niej wyznaczyć współczynnik kalibracji K jako nachylenie tej krzywej (krzywa kalibracyjna przechodzi przez punkt o wsp. 0,0). Stężenie substancji ropopochodnych w wodzie (x [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]) obliczamy wówczas ze wzoru:

$$x = S \cdot V_E \cdot 1000 / K \cdot V \cdot W_E \quad (3)$$

gdzie: K – współczynnik kalibracji [$\text{cm}^3/\mu\text{g}$].

Należy dodać, iż oznaczalność wg normy PN-C-04643 (1994) dla pojedynczego węglowodoru wynosi $2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Wartości współczynnika ekstrakcji ropopochodnych z wody przyjęto zgodnie z normą PN-C-04643 (1994), wg której przy stosunku objętości pentanu (V_E) do objętości próbki wody (V) równym 1:50 współczynnik ekstrakcji W_E wynosi 0,90. Odpowiednio dla $V_E/V = 1:100$ $W_E = 0,82$, a dla $V_E/V = 1:10$ $W_E = 0,98$ [Polska Norma 1994].

Uzyskane wyżej opisaną metodą stężenia substancji ropopochodnych w próbkach wody pobranych z kanału portowego w Nowej Soli zebrano w tabeli 1. Najwyższymi stężeniami charakteryzowały się próbki nr 1, 4 i 5. Pełną ocenę jakości wody w nowosolskim kanale portowym przedstawiono w odpowiednich publikacjach [Sadecka i in. 2007, Krupińska i Płuciennik-Koropczuk 2008].

Tab. 1. Stężenia substancji ropopochodnych w próbkach wody

Tab.1. Concentrations of total petroleum hydrocarbons in water samples.

Numer próbki	Stężenie [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]
1	125,5
2	89,3
3	62,7
4	175,3
5	113,8
6	47,8
7	71,0
8	99,7
9	70,2
10	88,9

Zawartość substancji ropopochodnych w osadzie – x [$\mu\text{g}/\text{g}_{\text{sm}}$] można obliczać w oparciu o wzór:

$$x = S \cdot c_w \cdot V_E / S_w \cdot m \cdot x_{\text{sm}} \cdot W_E \quad (4)$$

gdzie:

S – pole powierzchni pików w chromatogramie ekstraktu próbki osadu,

S_w – pole powierzchni pików w chromatogramie wzorca,

c_w – stężenie wzorca [$\mu\text{g}/\text{cm}^3$],

V_E – objętość ekstrahenta [cm^3],

m – masa odwirowanego osadu [g],

x_{sm} – udział suchej masy w odwirowanym osadzie [$\text{g}_{\text{sm}}/\text{g}$],

W_E – współczynnik ekstrakcji ropopochodnych z osadu.

Podobnie jak w przypadku analizy ekstraktów z wody, należy jednak uzyskać krzywą kalibracji i wyznaczyć współczynnik kalibracji K . Zawartość substancji ropopochodnych w osadzie (x [$\mu\text{g}/\text{g}_{\text{sm}}$]) obliczamy ze wzoru:

$$x = S \cdot V_E / K \cdot m \cdot x_{\text{sm}} \cdot W_E \quad (5)$$

gdzie: K – współczynnik kalibracji [$\text{cm}^3/\mu\text{g}$]

Stężenia substancji ropopochodnych oznaczone w próbkach osadów pobranych z nowosolskiego kanału portowego zebrano w tabeli 2. Najwyższymi stężeniami charakteryzowały się próbki nr 1, 3 i 4.

Wartość współczynnika ekstrakcji (W_E) dla badanych próbek osadów wyznaczonego metodą bez wytrząsania wynosiła 0,636, a dla próbek wytrząsanych w wytrząsarce przez 12 godz. 0,865.

Wyznaczono także granicę oznaczalności (r) substancji ropopochodnych w próbkach osadów, zdefiniowaną jako ilość oznaczanej substancji, która może być efektywnie określona [Dojlido i Zerbe 1997]. Takiej wartości odpowiada rozróżnialny jeszcze pik na chromatogramie. Wartość obliczano ze wzoru:

$$r = S_{\min} \cdot V_E / K \cdot m \cdot x_{sm} \cdot W_E \quad (6)$$

gdzie:

r - granica oznaczalności [mg/kg_{sm}],

x_{sm} – udział suchej masy w próbce osadu,

S_{\min} - minimalna powierzchnia pików przyjęta do obliczeń, $S_{\min} = 10$.

Przykładowe obliczenie:

$$r = 10 \cdot 5 \text{ cm}^3 / (53,49 \text{ cm}^3/\mu\text{g} \cdot 10 \text{ g} \cdot 0,238 \cdot 0,636) = 0,62 \text{ mg/kg}_{sm}$$

Wartości r dla różnych próbek osadów zebrano w tabeli 2. Wahały się one od 0,44 do 1,05 mg/kg_{sm}, a średnia wartość wynosiła 0,74 mg/kg_{sm}.

Tab. 2. Zawartości substancji ropopochodnych w próbkach osadów dla współczynnika ekstrakcji $W_E = 0,636$

Tab. 2. Amounts of total petroleum hydrocarbons in sediments samples for extraction coefficient $W_E = 0,636$.

Numer próbki	x_{sm}	Zawartość [mg/kg _{sm}]	r [mg/kg _{sm}]
1	0,238	833,1	0,62
2	0,143	163,3	1,05
3	0,174	556,2	0,85
4	0,173	425,6	0,85
5	0,148	197,8	0,99
6	0,184	288,9	0,80
7	0,334	105,3	0,44
8	0,222	201,5	0,66
9	0,230	94,8	0,64
10	0,311	33,6	0,47

Biorąc pod uwagę własne doświadczenia oraz doniesienia literaturowe [Bartulewicz i in. 1997, Polska Norma 1994] można sformułować kilka uwag końcowych:

- za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch równoległe przeprowadzonych oznaczeń,
- stosując pentan jako ekstrahent należy pamiętać o przechowywaniu próbek w szczelnie zamkniętych naczyniach i w niskiej temperaturze,

- jeżeli badana próbka nie zawiera heksanu, jako ekstrahent zalecany jest heksan,
- za wzorzec można też przyjąć np. benzynę bezołowiową o ściśle określonym składzie; wtedy powierzchnia S_w będzie sumaryczną powierzchnią wszystkich pików składających się na chromatogram benzyny,
- w celu zwiększenia współczynnika ekstrakcji, próbki osadu winny być w maksymalnym stopniu pozbawione wody, pod warunkiem że nie doprowadzi to do strat w zawartości substancji ropopochodnych,
- wydaje się, że wydajność ekstrakcji można poprawić dodając do niepolarnego ekstrahenta (pentan) pewną ilość rozpuszczalnika polarnego (metanol),
- zalecana jest homogenizacja osadu w ekstrakcji,
- w niektórych przypadkach ekstrakcję należałoby prowadzić w aparatach Soxhleta, a uzyskane ekstrakty oczyszczać lub wyodrębniać z nich badany analit.

Wnioski

- Metoda kapilarnej chromatografii gazowej może być z powodzeniem stosowana w celu oznaczenia zawartości substancji ropopochodnych w środowiskowych próbkach wody i osadów dennych.
- Omówione w pracy procedury analityczne pozwalają na uzyskanie wyników, które mogą stanowić podstawę wstępnej oceny zanieczyszczenia środowiska wodnego substancjami ropopochodnymi.
- Zwiększenie współczynnika ekstrakcji (odzysk) ropopochodnych w przypadku osadów, nadal pozostaje problemem wymagającym lepszych rozwiązań.
- O ile czas samej analizy chromatograficznej jest stosunkowo krótki, to procedury przygotowania próbki do analizy, w niektórych przypadkach nadmiernie zwiększają czasochłonność metody.

Literatura

1. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E.: *Pobieranie i przygotowanie prób do oznaczania związków organicznych metodami chromatografii.*, Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1997
2. BARTULEWICZ J., GAWŁOWSKI J., BARTULEWICZ E.: *Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej do analizy zanieczyszczeń środowiska.*, Wyd. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1997.

3. DOJLIDO J.R.: *Chemia wód powierzchniowych*, Wyd. Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995
4. DOJLIDO J., ZERBE J.: *Instrumentalne metody badania wody i ścieków*, Wyd. Arkady, Warszawa 1997
5. KRUPIŃSKA I., PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E.: *Ocena jakości wody i osadów dennych z kanału portowego w Nowej Soli*. Materiały Konferencyjne: *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*, t.2, 195-201, Oficyna Wydawnicza Uniwersytetu Zielonogórskiego, Zielona Góra 2008.
6. POLSKA NORMA PN-C-04543, 1994
7. SADECKA Z., PIONTEK M., MYSZOGRAJ S.: *Badanie składu fizyczno-chemicznego i mikrobiologicznego wody i osadów dennych pobranych z kanału portowego w Nowej Soli (raport z badań)*, 2007, 1-23
8. TNRCC Method 1005 : *Total Petroleum Hydrocarbons*, Texas Natural Resource Conservation Commission, Austin 2001
9. US EPA: *Extractable petroleum hydrocarbons by GC/FID*, Standard operating procedure #385, Richmond California 1999

DETERMINATION OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS IN WATER AND FLUVIAL DEPOSITS BY GAS CHROMATOGRAPHY

S u m m a r y

The method of fast determination of total petroleum hydrocarbons in water and fluvial deposits has been suggested. The above mentioned environmental samples have been analyzed by means of capillary gas chromatography method. The samples of water and sediments were taken from port channel of the Odra river in Nowa Sól.

Key words: petroleum hydrocarbons, water analysis, gas chromatography