

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

O STANOVENÍ ROPNÝCH UHLOVODÍKOVÝCH FRAKCIÍ V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ KAPILÁRNOU PLYNOVOU CHROMATOGRAFIU

PETER OSWALD^a, JÁN KRUPČÍK^a, IVAN ŠPÁNIK^a,
EVA BENICKÁ^a a PAVOL DAUČÍK^b

^aKatedra analytickej chémie, ^bKatedra technológie ropy a petrochémie, Chemickotechnologická fakulta, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

Práca je venovaná prof. Ing. Jaroslavovi Janákovi k jeho sedemdesiatipätinám

Došlo dne 15.III.1999

Kľúčové slová: kvantitatívna analýza, GC-FID, vyššie vriace ropné uhľovodíky, kalibrácia, stanovenie v životnom prostredí

Úvod

Ropné uhľovodíky patria medzi veľmi časté kontaminanty vody a pôdy¹. Ropné uhľovodíkové frakcie sú množstvovo vzorky uhľovodíkov so širokou škálou fyzikálnych a chemických vlastností². Znečistenie pôdy a vody ropnými látkami determinovalo vypracovanie vhodných postupov tak na stanovenie stupňa znečistenia ako aj na remediáciu vody a pôdy¹⁻⁵.

Analytický postup na stanovenie ropných látok vo vode a pôde zahŕňa:

- odber vzoriek^{6,7},
- extrakciu ropných látok z vody resp. pôdy plynom, superkritickým plynom, alebo organickým rozpúšťadlom^{1,3,8,9},
- analýzu uhľovodíkov v extraktoch plynovou chromatografiou, alebo infračervenou spektrometriou^{1,3-5}.

Kapilárna plynová chromatografia (CGC) s plameňovo-ionizačným detektorom (FID) je na stanovenie ropných látok vo vode a pôde výhodnejšia ako infračervená spektrometria, pretože umožňuje charakterizovať ropnú destilačnú frakciu a na jej základe vybrať vhodný referenčný materiál na kalibráciu odozvy FID¹. Kombinácia kapilárnej plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou (CGC-MS) navyše umožňuje identifikovať a stanoviť vo vzorkách prítomnosť veľmi toxických zložiek (napríklad polykondenzovaných aromatických uhľovodíkov)¹. Zriedkavejšie sa na analýzu ropných uhľovodíkov vo vode a pôde využíva kombinácia plynovej chromatografie s infračervenou spektrometriou (GC-FTIR) a atómovou emisnou spektrometriou (GC-AE)^{1-5,8,9}.

Kalibrácia odozvy FID na ropné uhľovodíky

Zistilo sa, že mólová odozva FID {Molar Response - MR(FID)} na uhľovodíky je úmerná počtu efektívnych uhľových atómov, resp. relatívnej mólovej hmotnosti^{10,11}.

$$MR_i(\text{FID}) = \frac{A_i}{n_i} = \kappa(\text{FID}) \cdot M_{r,i} \quad (1)$$

kde A je plocha zložky i , n - jej látkové množstvo a $\kappa(\text{FID})$ - konštanta.

Z definícií hmotnostnej a mólovej odozvy možno odvodiť, že hmotnostná odozva {Mass Response - $R_i(\text{FID})$ } a hmotnostný odozvový faktor {Mass Response Factor - $RF_i(\text{FID})$ }, FID sú pre uhľovodíky konštantné:

$$RF_i(\text{FID}) = \frac{R_i(\text{FID})}{A_i} = \frac{m_i}{A_i} = \frac{1}{\kappa(\text{FID})} \quad (2)$$

Experimentálne sa potvrdilo, že hmotnostná odozva FID je pre nižšie vriace parafinické, cyklické a aromatické uhľovodíky prakticky konštantná¹¹.

Z vyššie uvedeného textu možno odvodiť vzťah, z ktorého vyplýva, že hmotnostné zastúpenie zložky vo vzorke možno zistiť z plôch:

$$\%m_i = \frac{m_i}{m} \cdot 100 = \frac{A_i \cdot RF_i(\text{FID})}{\sum \{A_i \cdot RF_i(\text{FID})\}} \cdot 100 = \frac{A_i}{\sum A_i} \cdot 100 \quad (3)$$

za predpokladu, že všetky zložky vzorky eluovali z kolóny, detektor ich zaregistroval a platí pre ne rovnica (7).

Celková hmotnosť uhľovodíkov vo vzorke, $\sum m_i$, sa dá zistiť z celkovej plochy pík, $\sum A_i$:

$$\sum m_i = \lambda \cdot \sum A_i \quad (4)$$

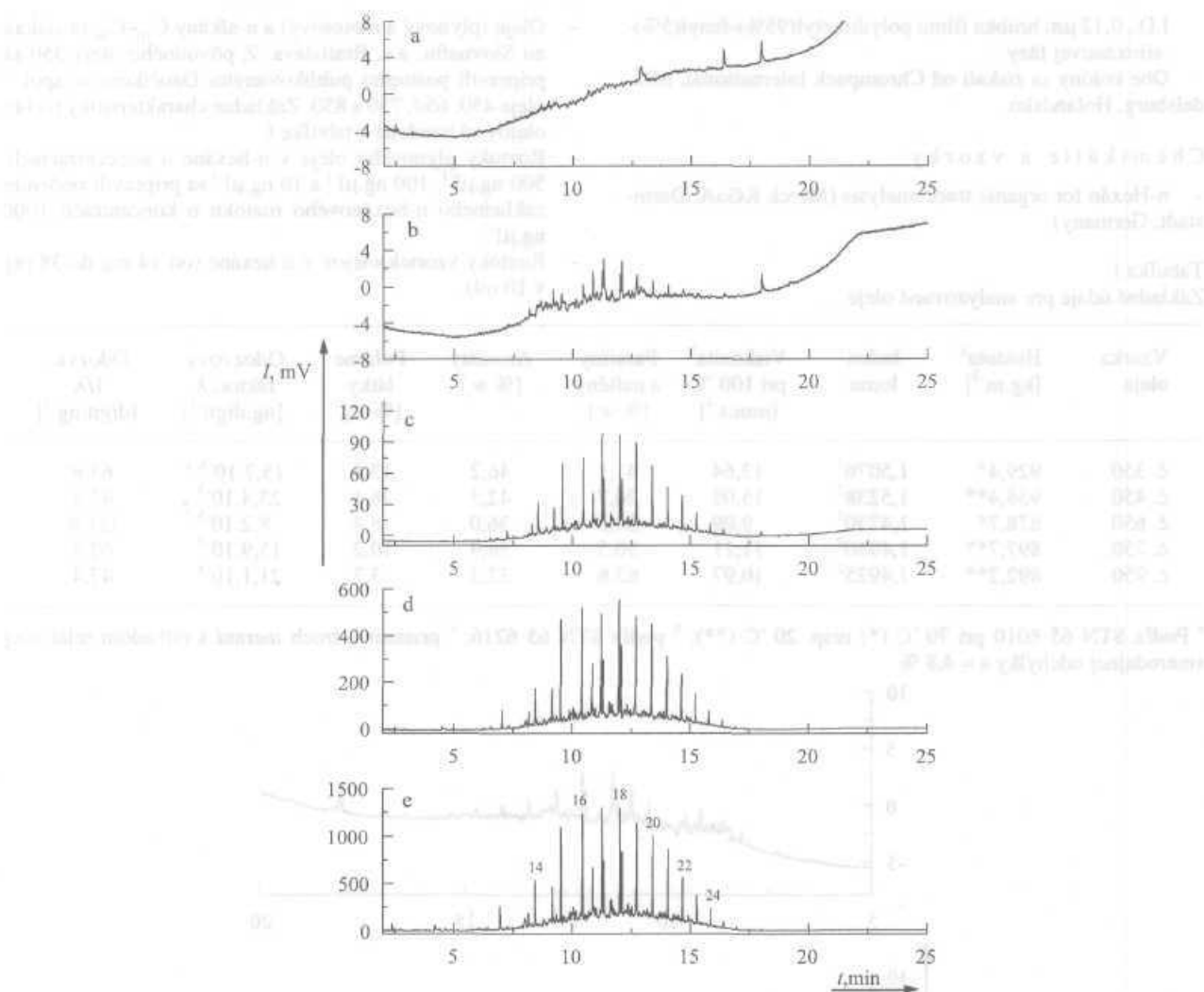
Kalibračný faktor X možno zistiť CGC-FID analýzou ľubovoľnej vzorky uhľovodíkov, ak pre jej zložky platí rovnica (1). Uvedený predpoklad, ktorý sa overil pre nižšie vriace uhľovodíky, sa v praxi používa bez overenia aj pri analýze vyššie vriacich uhľovodíkových vzoriek.

Cielom tejto práce bolo poukázať na problémy spojené s kalibráciou odozvy FID pri stanovení vyššie vriacich ropných uhľovodíkových frakcií vo vode a pôde metódou CGC-FID.

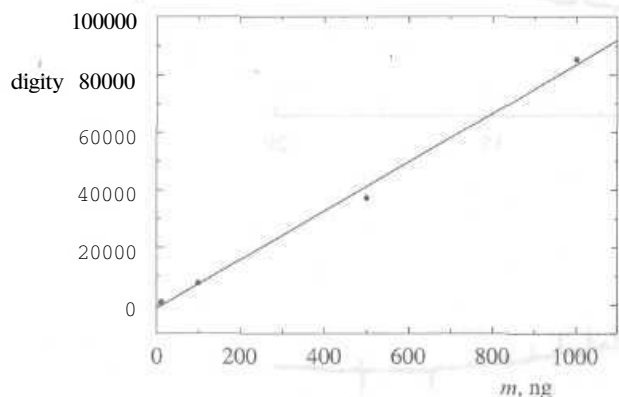
Experimentálna časť

Prístroje

Na separáciu sa využil plynový chromatograf CARLO ERB A 4180 (Miláno, Taliansko) s plameňovo-ionizačným detektorom (FID) a zariadením umožňujúcim priame dávkovanie do kolóny (on-column dávkovateľ podľa Groba). Ako nosný plyn sa použilo hélium, vodík a vzduch ako detektorové



Obr. 1. Separácia 1 μl n-hexánu (a), a 1 μl n-hexánových roztokov plynového oleja o koncentrácií 10 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (b), 100 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (c), 500 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (d) a 1000 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (e) za podmienok A uvedených v experimentálnej časti



Obr. 2. Kalibračná křivka na stanovenie plynového oleja

plyny a dusík ako prídavný plyn. Na spracovanie signálu z detektora, zaznamenávanie, uchovávanie a vyhodnotenie chromatografických záznamov sa použil počítač PC 286 s pro-

gramom Peak 96 a integračný program HP Chem 3365 (Hewlett-Packard, Avondale, CA, USA).

Pracovné podmienky

Separácia sa realizovala za nasledujúcich podmienok:

Program A: Počiatočná teplota 60 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), rýchlosť zvyšovania teploty 15 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, konečná teplota 310 $^{\circ}\text{C}$ (15 min), Kolóna A.

Program B: Počiatočná teplota 50 $^{\circ}\text{C}$ (2 min), rýchlosť zvyšovania teploty 8 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, konečná teplota 260 $^{\circ}\text{C}$ (40 min), Kolóna B.

Teplota detektora bola 300 $^{\circ}\text{C}$. Vzorky sa dávkovali 10 μl striekačkou, prietoková rýchlosť nosného plynu (hélia) sa nastavila v rozsahu od 30-35 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Chromatografické kolóny

Kolóna A: Kremenná kolóna CP Sil 5 CB, 25 m x 0,32 mm I.D., 0,12 μm hrúbka filmu polydimetylsiloxánovej fázy.

Kolóna B: Kremenná kolóna CP Sil 8 CB, 25 m x 0,25 mm

I.D., 0,12 μm hrúbka filmu polydimetyl(95%)-fenyl(5%)-siloxánovej fázy.

Obe kolóny sa získali od Chrompack International, Middelburg, Holandsko.

Chemikálie a vzorky

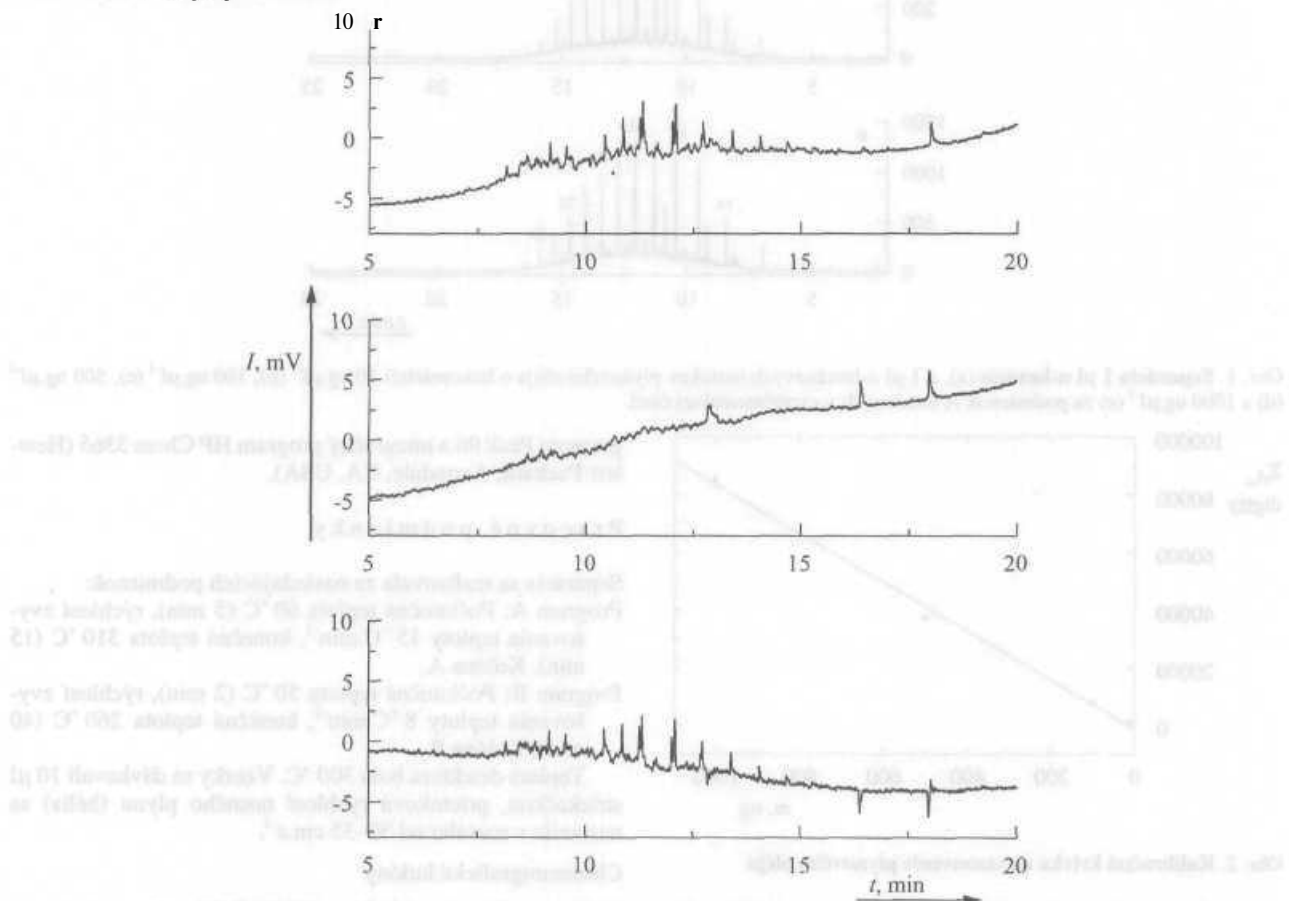
- n-Hexán for organic trace analysis (Merck KGaA, Darmstadt, Germany).

Tabuľka I

Základné údaje pre analyzované oleje

Vzorka oleja	Hustota ^a [kg.m ⁻³]	Index lomu	Viskozita ^b pri 100 °C [mm.s ⁻¹]	Parafíny a naftény [% w _i]	Aromáty [% w _i]	Polárne látky [% w _i]	Odozový faktor, X [ng.digit ⁻¹]	Odozva, 1/ λ [digit.ng ⁻¹]
č. 350	929,4*	1,5076 ¹	13,64	41,1	46,2	13,6	15,7.10 ⁻³ , c	63,8 ^c
č. 450	938,4**	1,5238 ²	15,05	26,7	42,3	26,1	23,4.10 ⁻³	42,8
č. 650	878,7*	1,4730 ¹	9,09	54,3	36,0	8,4	8,2.10 ⁻³	121,9
č. 750	897,7**	1,4930 ²	11,11	50,5	38,9	10,2	15,9.10 ⁻³	62,8
č. 950	892,2**	1,4925 ²	10,97	63,6	32,3	3,7	21,1.10 ⁻³	47,4

^a Podľa STN 65 6010 pri 70 °C (*) resp. 20 °C (**); ^b podľa STN 65 6216; ^c priemer z troch meraní s odhadom relatívnej smerodajnej odchýlky s = 4,8 %



Obr. 3. Separácia 1 μl n-hexánového roztoku plynového oleja o koncentrácii 10 $\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ (horný záznam) a 1 μl n-hexánu (stredný záznam). Spodný záznam vznikol odčítaním chromatogramu pre n-hexán od chromatogramu pre plynový olej. Pracovné podmienky A uvedené v experimentálnej časti

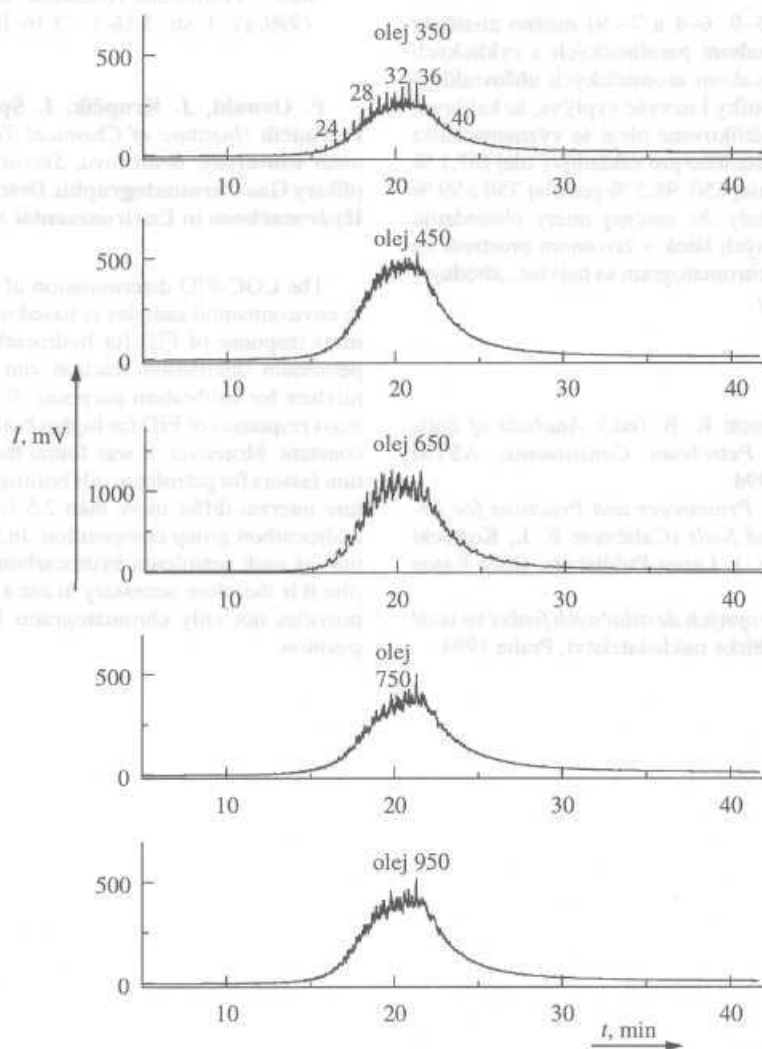
Výsledky a diskusia

Pri stanovení celkového obsahu ropných uhľovodíkov v čerstvo kontaminovanej pôde a vode sa na kalibráciu využila metóda kalibračnej krivky. Metóda kalibračnej krivky sa overila pre plynový olej. Na obr. 1 sú chromatogramy získané separáciou 1 μl n-hexánu (a), a 1 μl n-hexánových roztokov plynového oleja o koncentracii 10 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (b), 100 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (c), 500 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (d) a 1000 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$ (e) za separačných podmienok A uvedených v experimentálnej časti. Separáciu plynového oleja a C_{10} – C_{20} n-alkánov za rovnakých podmienok sa v plynovom oleji identifikovali n-alkány. Z chromatogramov sa určili plochy píkov (ZA), ktoré eluovali medzi 5 a 20 minútou. Z plôch (ΣA_i) a dávkovaných množstiev (ng) plynového oleja sa zostrojila kalibračná krivka (obr. 2). Regresnou analýzou sa zistilo, že kalibračná krivka je priamkou s akceptovateľným korelačným koeficientom ($r = 0,9977$), ktorej úsek na osi y sa na hladine významnosti $\alpha = 0,95$ štatisticky významne nelíši od nuly. Z obr. 1 možno zistiť, že za daných experimentálnych podmienok možno spoľahlivo zistiť prítomnosť 10 ng plyno-

vého oleja v dávkovanom objeme vzorky. Z obr. 3 možno zistiť, že odčítaním chromatogramu získaného pre n-hexán od chromatogramu získaného pre 10 ng plynového oleja sa čiastočne eliminuje zmena nulovej línie vplyvom zvyšovania teploty.

Štatistickým spracovaním šumu sa z obr. 3 určila pre plynový olej detegovateľnosť (výšky píkov C_{10} – C_{14} n-alkánov pri nadávkovaní 4 ng plynového oleja boli v priemere rovnaké ako trojnásobok odhadu smerodajnej odchýlky šumu) a stanoviteľnosť (výšky píkov C_{10} – C_{14} n-alkánov pri nadávkovaní 15 ng plynového oleja boli rovnaké ako desťnásobok odhadu smerodajnej odchýlky šumu danej metódy). Zistilo sa, že n-alkány sa v životnom prostredí degradujú mikroorganizmami rýchlejšie ako ostatné uhľovodíky, z čoho vyplýva, že zloženie ropných uhľovodíkových frakcií v životnom prostredí sa účinkom biodegradácie mení s časom a pri analýze takýchto vzoriek sa odozva FID často kalibruje ropnými uhľovodíkovými frakciami, ktorých zloženie sa nezhoduje so zložením analyzovaných vzoriek⁵.

Na zistenie závislosti odozvy FID od skupinového zlože-



Obr. 4. Separácia 1 ml n-hexánového roztoku oleja 350 (1420 ng), oleja 450 (3850 ng), oleja 650 (3060 ng) získaná za pracovných podmienok A uvedených v experimentálnej časti. Číslice označujú počet uhľových atómov n-alkánov

nia ropných uhlovodíkových frakcií sa analyzovali vyššie vriace oleje, získané modifikáciou základového oleja na výrobu kompresorových a ložiskových olejov (vákuového destilátu IV - oleja 350), v ktorých sa menilo skupinové zloženie tak parafinických, cyklických a aromatických uhlovodíkov, ako aj obsah „polárnych zložiek“. Úpravou tohto oleja postupmi uvedenými v experimentálnej časti sa získali oleje s rôznym skupinovým zložením a rôznymi fyzikálnymi charakteristikami (tab. I). Chromatogramy získané separáciou 1 μ l n-hexánového roztoku oleja 350 (1420 ng), oleja 450 (3850 ng), oleja 650 (3060 ng), 750 (2140 ng) a 950 (3110 ng) sú na obr. 4. n-Alkány (čísllice označujúce počet uhlíkových atómov n-alkánov v príslušných pikoch) sa identifikovali porovnaním chromatogramu na obr. 4 s chromatogramom plynového oleja separovaného za rovnakých podmienok. Z dávkovaných množstiev a plôch píko v všetkých zložkách eluujúcich od 13 do 30 min (ΣA) sa vypočítali podľa rovnice (4) kalibračné faktory (X) a odozvy ($1/\lambda$) FID pre jednotlivé oleje ktoré sú uvedené v tab. I. Z tab. I vyplýva, že tak odozva FID ako aj kalibračné faktory nie sú konštantné a menia sa so skupinovým zložením oleja.

Z tabulky I (stĺpcov 5-9, 6-9 a 7- 9) možno zistiť, že odozva FID vzrastá s obsahom parafinických a cyklických uhlovodíkov a klesá s obsahom aromatických uhlovodíkov a „polárnych látok“). Z tabulky I navyše vyplýva, že kalibračné faktory zistené pre modifikované oleje sa významne líšia od kalibračného faktora zisteného pre základový olej (67,1 % pre olej 450, 191,1 % pre olej 650, 98,5 % pre olej 750 a 99 % pre olej 950). Tieto rozdiely do značnej miery obmedzujú kalibráciu stanovenia ropných látok v životnom prostredí na takú ropnú frakciu, ktorej chromatogram sa najviac „zhoduje“ s chromatogramom vzorky.

LITERATÚRA

1. O'Shay T. A., Hoddinott K. B. (ed.): *Analysis of Soils Contaminated with Petroleum Constituents*. ASTM PCN, Philadelphia 1994.
2. Potter T. L., v knihe: *Principles and Practices for Petroleum Contaminated Soils* (Calabrese E. J., Kostecki P. T., ed.), kap. 1, str. 1. Lewis Publishers, Boca Raton 1993.
3. Šedivý J.: *Stanovení ropných destilačních frakcí ve vodě a půdě*. Státní zemědělské nakladatelství, Praha 1984.

4. Hellman H.: *Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen*. VCH, Weinheim 1995.
5. Heim H., Kunze W.: *Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie. Von Laboratorgestaltung bis zur Dateinterpretation*, 2. vyd. VCH, Weinheim 1995.
6. Keith H. L. (ed.): *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society, Washington 1995.
7. Market B. (ed.): *Environmental Sampling for Trace Analysis*. VCH, Weinheim 1994.
8. Brooks M. W., Uden P. C.: *J. Chromatogr.* 637, 175 (1993).
9. Low G. K., Duffy G. J.: *Trends Anal. Chem.* 14, 218 (1995).
10. Krupčík J., v knihe: *Analytická separace látek* (Churáček J., ed.), str. 155. SNTL, Praha 1990.
11. Harmanos H. L., v knihe: *Detectors and Data Handling in Modern Practice of Gas Chromatography* (Grob R. L., ed.), 3. vyd., str. 279. Wiley, New York 1997.
12. Daučík P., Jakubík T., Pronayová N., Žuži B.: *Proceedings 7th International Colloquium „Automotive Lubrication“*, Technische Akademie Esslingen 16-18 January 1990, sv. 1, str. 3.16-1 - 3.16-10.

P. Oswald, J. Krupčík, I. Špánik, E. Benická, and P. Daučík (*Institute of Chemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **On the Capillary Gas Chromatographic Determination of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Samples**

The CGC-FID determination of petroleum hydrocarbons in environmental samples is based on the assumption that the mass response of FID for hydrocarbons is constant and any petroleum distillation fraction can be used as a reference mixture for calibration purposes. It has been shown that the mass responses of FID for higher boiling hydrocarbons are not constant. Moreover, it was found that mass response calibration factors for petroleum oils boiling within an equal temperature interval differ more than 2.5 fold in dependence on the hydrocarbon group composition. In the CGC-FID determination of such petroleum hydrocarbons in environmental samples it is therefore necessary to use a reference material which provides not only chromatograms but also the group composition.