Аналитика 2/2014(15)

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Д.Минаков, **И.Гринштейн**, к.х.н., ООО "Аналит Продактс"
dm@analit-spb.ru
П.Семенов, к.б.н., ФГУП "ВНИИОкеангеологии им. И.С.Грамберга"
xauliod@yahoo.com

Загрязнение морей и океанов нефтепродуктами происходит в результате аварий при нефтедобыче, крушениях танкеров, выбросах предприятий прибрежной полосы. Объемы сбрасываемых в моря и океаны нефтепродуктов растут с каждым годом. Сложившаяся ситуация угрожает экологическому благополучию морей и приморских территорий. Поэтому экологический мониторинг загрязнения выбросов необходим и требует использования точных аналитических методов. В работе представлены результаты применения хроматографического анализа для определения линейных углеводородов ряда C_5–C_{12} в донных отложениях с использованием твердофазной микроэкстракции. Подобраны оптимальные условия пробоподготовки, исследованы факторы, влияющие на эффективность экстракции компонентов из донных отложений, изучено влияние природы донных осадков на степень экстракции аналитов.

Анализ нефтепродуктов в морских донных отложениях осложнен влиянием матрицы, содержащей в себе огромное количество различных органических соединений, поэтому выделение целевых компонентов – трудоемкая задача. В качестве метода анализа выбрана газовая хроматография, так как она позволяет эффективно и быстро определять качественный и количественный состав пробы.

При пробоподготовке подобных объектов возможно использование парофазного анализа или твердофазной микроэкстракции. Парофазный газохроматографический анализ основан на сочетании газовой экстракции с хроматографией. Этот вариант дает возможность получать информацию о химическом составе газовой фазы, отражающем качественный и количественный состав контактирующей с ней конденсированной фазы, а также о физико-химических параметрах гетерогенных равновесий конденсированная фаза – пар [1].

Метод твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) разработан в 1989 году. Это один из наиболее популярных и эффективных методов пробоподготовки [2]. Он основан на экстракции органических соединений из образца микрополимерным покрытием с последующей их десорбцией в аналитическом приборе. Этот способ анализа позволяет работать с такими сложными объектами, как моча и кровь [3]. Подходы к ТФМЭ выявлены в работах Миллера и Стюарта [4] и Сукола, Коизел, Аугусто, Павлишина [5]. Мы решили использовать ТФМЭ для извлечения целевых компонентов из образца, для того чтобы добиться минимально-определяемой концентрации летучих компонентов, исключить влияние примесей и сократить время пробоподготовки по сравнению с парофазным анализом.

Цель работы – выявление возможности определения линейных углеводородов ряда C_5–C_{12} в донных отложениях с использованием твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ). Работа включала в себя: подбор оптимальных условий пробоподготовки, таких как масса анализируемого

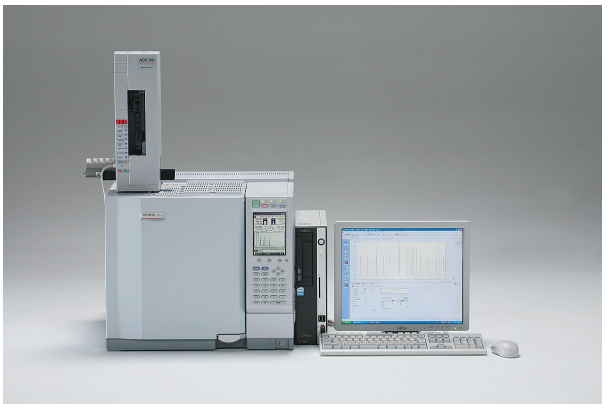

Рис.1. Газовый хроматограф GC-2010Plus

образца и длительность выдержки при сорбции на волокно; исследование различных факторов, влияющих на эффективность экстракции компонентов из донных отложений; подбор рабочей жидкости и температуры, при которой проводят инкубацию волокна; изучение влияния природы донных осадков на степень экстракции аналитов.

Исследование проводили на газовом хроматографе GC-2010Plus производства компании Shimadzu, оборудованным пламенно-ионизационным детектором (рис.1). Режим работы прибора, позволяющий оптимально разделить анализируемые компоненты, был следующим: температура инжектора хроматографа 250°C, температура пламенно-ионизационного детектора 250°C. Использовали капиллярную колонку Optima-1 (60 м × × 0,25 мм × 0,5 мкм) производства фирмы Macherey-Nagel. Нагрев термостата колонки осуществляли по схеме: с 45°C (5 мин) до 250°C (10 мин) со скоростью 10°C/мин.

Отбор проб аналитов проводили с помощью системы для ТФМЭ производства компании Supelco, состоящей из держателя для волокон и волокон с нанесенной жидкой фазой полидиметилсилоксана (ПДМС) толщиной 100 мкм. Волокно для ТФМЭ выбирали в соответствии с рекомендациями Абрамса, Дахдаха и Франсу [6].

Подготовку пробы к анализу проводили следующим образом: навеску замороженного образца донного грунта массой около 2,0 г вносили в герметично закрывающуюся виалу емкостью 15 см^3, добавляли 5 см^3 рабочего раствора и помещали в нее якорь магнитной мешалки. Затем виалу незамедлительно герметично укупоривали крышкой с композитной прокладкой ПТФЭ/силикон. Потом виалу с образцом интенсивно встряхивали до образования суспензии и помещали на магнитную мешалку для нагрева смеси до 40°C на 5 мин. По окончании выдержки в виалу, протыкая септу, вводили наконечник держателя волокна ручного дозирования со стеклянным волокном, покрытым ПДМС. Волокно выдерживали в течение 15 мин при непрерывном перемешивании и термостатировании при 40°C для сорбции искомых компонентов согласно рекомендациям [6].

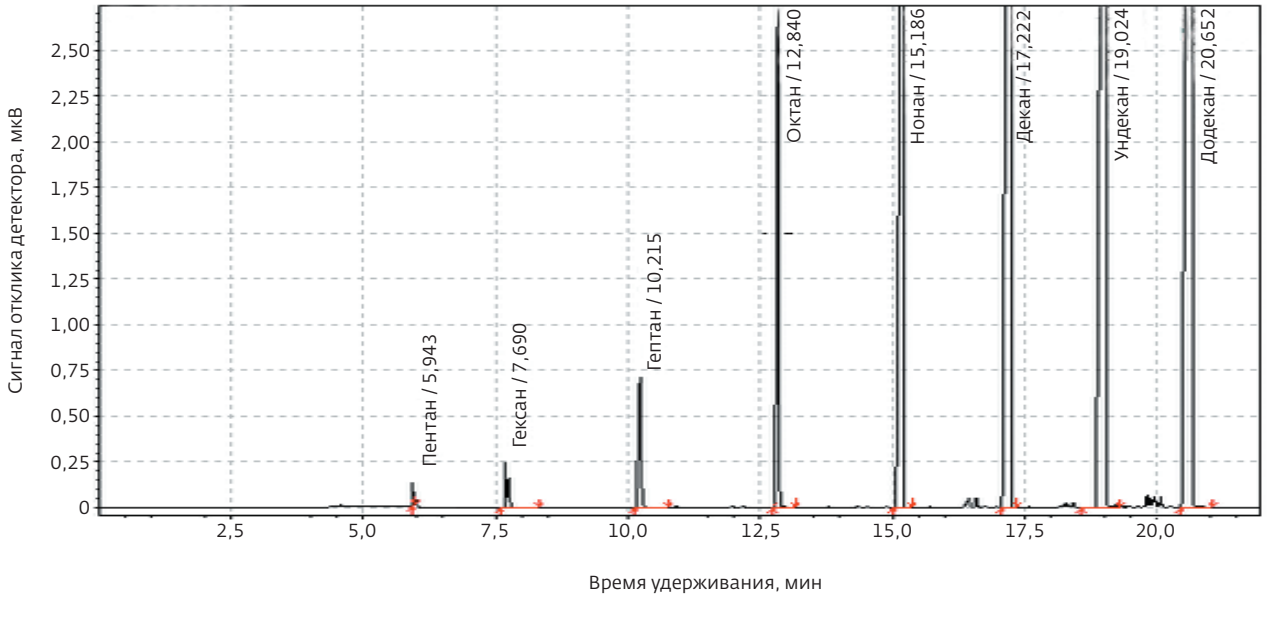

Рис.2. Порядок выхода искомых компонентов

Таблица 1. Ориентировочные массы компонентов, вносимых в градуировочные смеси, мкг

Компонент	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4	Смесь 5
Пентан	0,058	0,117	1,170	11,700	58,500
Гексан	0,070	0,140	1,400	14,000	70,000
Гептан	0,082	0,164	1,640	16,400	82,000
Октан	0,093	0,186	1,860	18,600	93,000
Нонан	0,102	0,204	2,040	20,400	102,000
Декан	0,113	0,225	2,250	22,500	112,500
Ундекан	0,124	0,248	2,480	24,800	124,000
Додекан	0,136	0,272	2,720	27,200	136,000

По окончании выдержки волокно при помощи держателя волокна ручного дозирования вводили в инжектор хроматографа, оборудованный системой держателя септы Merlin Microseal. Параллельно начинали регистрацию хроматографического анализа. Время экспозиции волокна подобрано с учетом результатов работы Аи [7] и является минимальным эффективным временем экспозиции.

Волокно выдерживали в инжекторе хроматографа в течение одной минуты, затем аккуратно извлекали и проводили хроматографический анализ, регистрируя сигналы с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Идентифиировали компоненты по абсолютному времени удерживания. Абсолютное время удерживания для каждого компонента определяли посредством ввода тестовой смеси н-углеводородов (производства компании ООО "ХромЛаб") (рис.2).

Оценку количественного содержания проводили методом абсолютной градуировки для каждого компонента. Для этого приготовили градуировочные растворы путем разбавления тестовой смеси н-углеводородов в метаноле.

Ориентировочные массы каждого компонента, вносимые в градуировочные растворы, приведены в табл.1.

Предел обнаружения углеводородов в грунте составил 1 ppb. Также в ходе работы установлено, что точка, соответствующая максимальной концентрации 50 ppm, выходит за пределы линейности детектора (см. рис.3–5).

После построения градуировочных характеристик ряд экспериментов посвятили выявлению влияния матрицы на степень извлечения

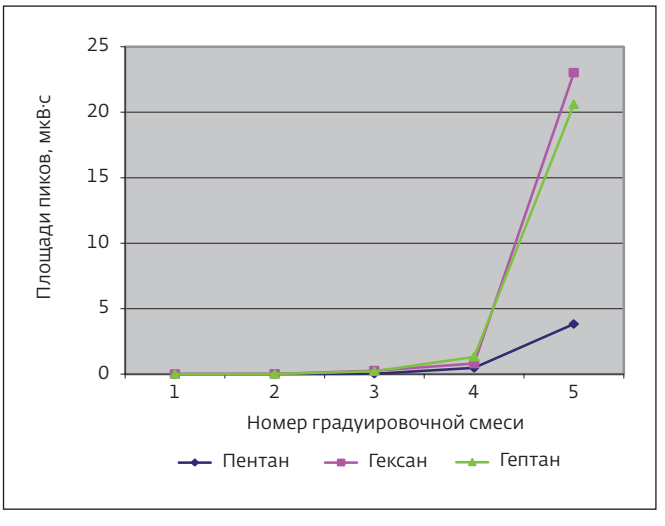

Рис.3. Градуировочные характеристики пентана, гексана, гептана (зависимость площади пика от содержания компонента в соответствующем градуировочном растворе)

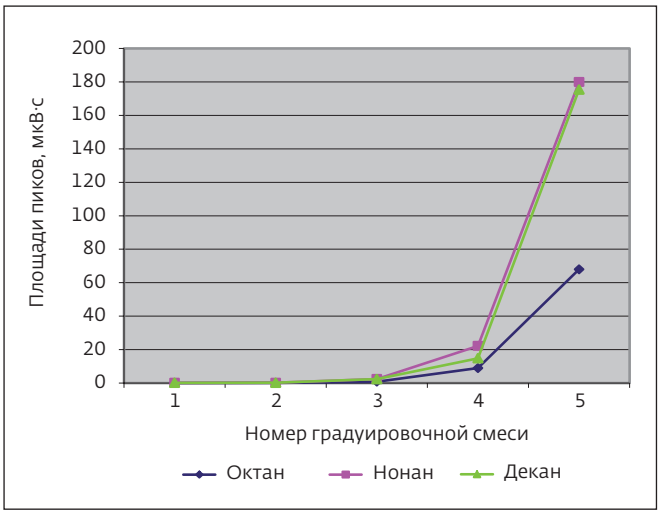

Рис.4. Градуировочные характеристики октана, нонана, декана (зависимость площади пика от содержания компонента в соответствующем градуировочном растворе)

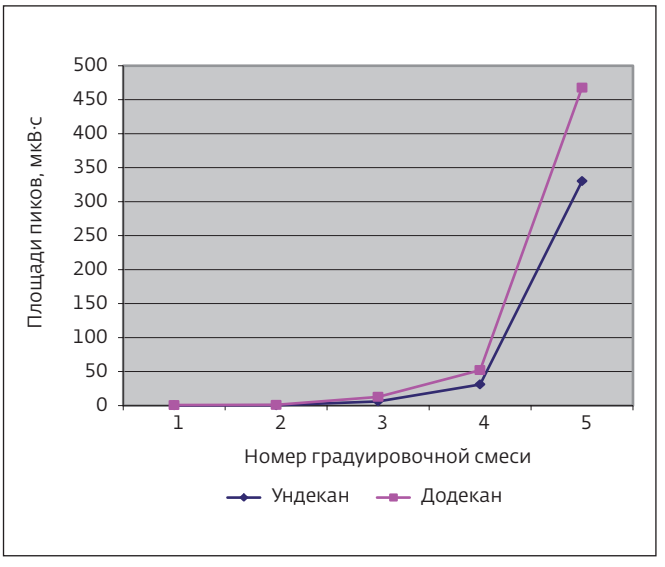

Рис.5. Градуировочные характеристики ундекана, додекана (зависимость площади пика от содержания компонента в соответствующем градуировочном растворе)

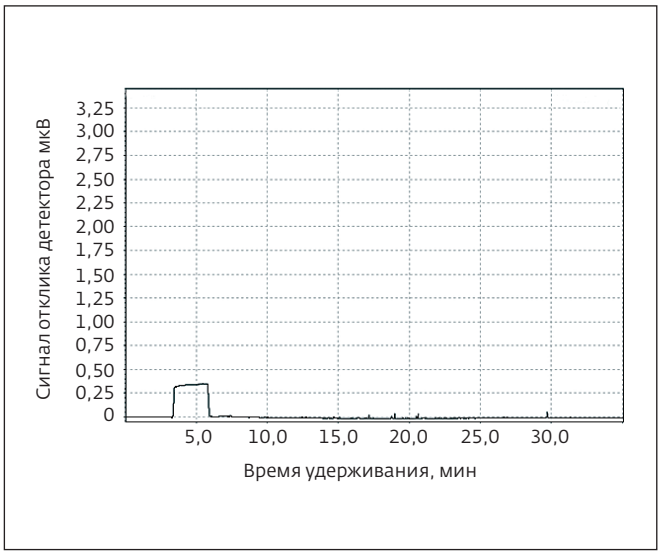

Рис.6. Хроматограмма чистого грунта

аналитов из различных донных грунтов. Для исследования взяли заведомо чистый от углеводородных примесей грунт. Проверку грунта проводили как описано ранее. Хроматограмма чистого грунта представлена на рис.6.

Для определения степени извлечения компонентов в чистый размороженный грунт добавляли градуировочный раствор 3, перемешивали и замораживали для предотвращения потерь аналитов. Для полной заморозки требовалось около трех часов, затем пробу дробили и взвешивали навеску около 2 г. Оценивали степень извлечения аналитов: установлено, что природа донных отложений оказывает существенное влияние на количественный анализ (рис.7). На рис.7 розовым цветом обозначена хроматограмма грунта с добавкой градуировочного раствора, черным цветом – хроматограмма градуировочного раствора. Для наглядности хроматограммы на рисунке расположены со смещением по времени удерживания.

Коэффициент извлечения рассчитывали по следующей формуле:

$$a_i = \frac{S_i^0}{S_i^1}, \quad (1)$$

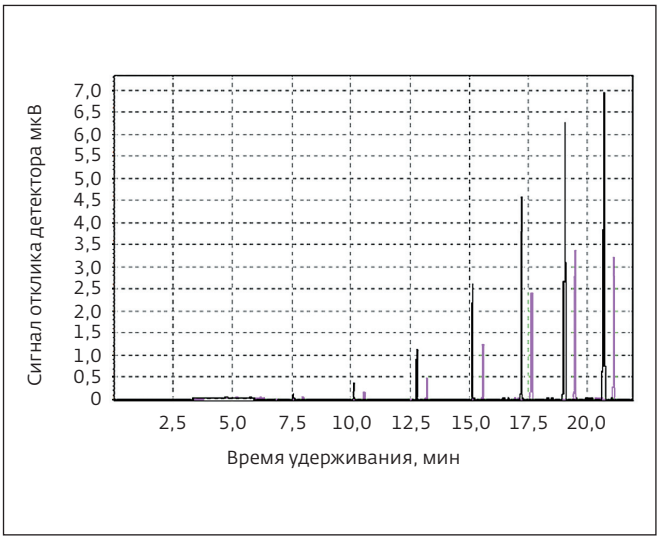

Рис.7. Хроматограммы грунта с добавкой градуировочного раствора (розовый) и градуировочного раствора (черный)

Таблица 2. Коэффициенты извлечения компонентов из грунта

Компонент	Коэффициент
Пентан	2,06
Гексан	2,04
Гептан	2,17
Октан	2,30
Нонан	2,38
Декан	2,50
Ундекан	2,88
Додекан	3,81

где S^0_i – площадь i-го компонента в образце без грунта; S^1_i – площадь i-го компонента в образце с грунтом.

Коэффициенты извлечения для каждого из компонентов донного грунта приведены в табл.2.

Согласно работе Абрамса, Дахдаха и Франсу [6], на степень извлечения компонентов влияет присутствие в растворе хлорида натрия. Для определения роли рабочей жидкости мы сравнили результаты, полученные в средах бидистиллированной воды и трехпроцентного раствора хлорида натрия. Используя одинаковые процедуры подготовки проб, измеряли содержание компонентов в грунте. Установлено, что использование трехпроцентного раствора хлорида натрия не дает существенного преимущества перед бидистиллированной водой, а разница по полученным результатам укладывается в погрешность измерения, поэтому в дальнейшем в качестве рабочей жидкости использовали только бидистиллированную воду.

Таким образом, подобраны оптимальные условия газохроматографического определения углеводородов C_5–C_{12} в образцах донных осадков. Определена оптимальная длительность ТФМЭ, выявлено влияние рабочей жидкости на эффективность десорбции компонентов из матрицы, оценена степень извлечения каждого компонента. Получены градуировочные характеристики.

Разработанный подход позволит проводить мониторинг загрязнения прибрежных зон, зон морских путей и мест нефтедобычи, предотвращая распространение загрязнений и сохраняя тем самым уникальную экосистему морей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Витенберг А.Г.** Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения. – Российский химический журнал (Журнал Росссийского химического общества им. Д.И.Менделеева), 2003, т. XLVII, № 1, с.7–22.
2. **Arthur C.L., Pawliszyn J.** Solid–phase microextraction with thermal desorption using fused–silica optical fibers. – Analytical Chemistry, 1990, v.62, p.2145–2148.
3. **Yu X., Yuan H., Gorecki T., Pawliszyn J.** Determination of lead in blood and urine by SPME/GC. – Analytical Chemistry, 1999, v.71, p.2998–3002.
4. **Miller M.E., Stuart J.D.** Comparison of gas-sampled and SPME-sampled static headspace for the determination of volatile flavor components. – Analytical Chemistry, 1999, v.71, p.23–27.
5. **Sukola K., Koziel J., Augusto F., Pawliszyn J.** Diffusion-based calibration for SPME analysis of aqueous samples. – Analytical Chemistry, 2001, v.73, p.13–18.
6. **Abrams M.A., Dahdah N.F., Francu E.** Development of methods to collect and analyze gasoline range hydrocarbons (C_5–C_{12}) from seabed sediments as indicators of subsurface hydrocarbon generation and entrapment. – Applied Geochemistry, 2009, v.24, p.1951–1970.
7. **Ai J.** Headspace solid phase microextraction. dynamics and quantitative analysis before reaching a partition equilibrium. – Analytical Chemistry, 1997, v.69, p.3260–3266.