
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 3

ISSN 1899-3230

Rok II

Warszawa–Opole 2009

JOANNA POLUSZYŃSKA*
MARTA BOŻYM**
IRENA SŁAWIŃSKA***
JOLANTA DWOJAK****

Oznaczanie substancji ropopochodnych za pomocą chromatografii gazowej połączonej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym

Do oznaczania ropopochodnych (TPH) w próbkach środowiskowych najczęściej wykorzystuje się metodę chromatografii gazowej (GC) oraz spektrometrię w podczerwieni (IR). Metoda GC-FID jest preferowaną w oznaczeniach węglowodorów ropopochodnych (TPH).

W pracy wykorzystano metodę chromatografii gazowej z detektorem jonizacji płomieniowej (GC-FID) w celu określenia zakresu metody, granicy wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ), wyznaczenia krzywych kalibracyjnych oraz odzysku dla próbek wzbogaconych. Dodatkowo zbadano dwie metody ekstrakcji: na zimno (20°C) i na ciepło (40°C). Dla obu metod obliczono stopnie odzysku na dwóch poziomach stężeń (2 i 20 mg/ml). Wyniki uzyskane z analizy odzysku wskazują, że zależy on od temperatury ekstrakcji. Najwyższe stopnie odzysku uzyskano dla metody na ciepło (40°C). Opracowana metoda GC-FID nadaje się do oznaczania TPH (C₁₀-C₄₀) w próbkach wody.

1. Wstęp

Mianem węglowodorów ropopochodnych określa się węglowodory C₁₀-C₄₀ i w tym zakresie są one oznaczane w próbkach środowiskowych [9, 10]. W wodzie mogą występować w postaci rozpuszczonej, emulsji lub zawiesiny. Rozpuszczalność tych związków w wodzie jest bardzo mała, ale wzrasta wraz ze stę-

* Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

** Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

*** Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

**** Mgr, Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie, Oddział Inżynierii Materiałowej, Procesowej i Środowiska w Opolu.

niem i obecnością rozpuszczalników czy substancji powierzchniowo czynnych. Większe znaczenie w zanieczyszczeniu wód mają emulsje, których trwałość zależy od składu wód. Głównie jednak węglowodory ropopochodne występują w wodzie w formie cienkiej warstwy unoszącej się na powierzchni. Negatywną cechą tej warstwy jest między innymi uniemożliwienie przenikania tlenu z atmosfery do wody [1]. Związki te podlegają różnym procesom fizycznym i biochemicznym. Ich biodegradacja jest jednak bardzo powolna [8].

Do oznaczania węglowodorów ropopochodnych wykorzystuje się najczęściej spektrometrię IR lub chromatografię gazową [1, 5, 6, 7]. Spektrometria w podczerwieni (IR) może być obarczona większymi błędami, związanymi z identyfikacją badanych związków niż metody chromatograficzne. Do wykrywania ilościowego ropopochodnych preferowana jest metoda chromatografii gazowej z detektorem FID (Dz.U. z 2006 r. nr 137, poz. 984) [2].

Celem pracy było opracowanie metody oznaczania substancji ropopochodnych w wodach z wykorzystaniem chromatografii gazowej GC-FID.

2. Materiał i metody badań

Do badania zawartości węglowodorów ropopochodnych wykorzystano chromatograf gazowy z detekcją jonizacji płomieniowej (FID). Na podstawie istniejącej normy PN-EN ISO 9377-2 opracowano własną metodę badawczą oznaczania indeksu oleju mineralnego w wodzie.

W zakres prac wchodziły:

- 1) wybór kolumny chromatograficznej oraz opracowanie programu temperaturowego chromatografu,
- 2) określenie zakresu analitycznego, w tym sporządzenie krzywych kalibracyjnych,
- 3) opracowanie metody ekstrakcji węglowodorów ropopochodnych z próbek wody,
- 4) określenie stopni odzysku dla próbek wzbogacanych.

2.1. Warunki pracy chromatografu

Program temperaturowy dla chromatografu gazowego z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym został dobrany na podstawie normy PN-EN ISO 9377-2:2003 [9] oraz własnych doświadczeń w oznaczaniu węglowodorów alifatycznych i aromatycznych przy użyciu GC-FID.

Mieszanina oznaczanych substancji ropopochodnych składa się z dwóch frakcji olejów:

- lekkiej – mieszanina A – olej napędowy,
- ciężkiej – mieszanina B – oleje smarowe.

Program temperaturowy dla chromatografu należało więc opracować w taki sposób, aby jednocześnie oznaczyć frakcję lekką i ciężką. Oleje typu A to niżej wrzące węglowodory alifatyczne, które można identyfikować w niskich temperaturach pracy chromatografu, natomiast oleje smarowe typu B to związki wrzące w zakresie temperatur od 325°C do 460°C.

Chromatogram olejów mieszaniny A przedstawia wyraźnie zaznaczone, pojedyncze piki węglowodorów alifatycznych. Oleje smarowe natomiast nie dają tak jednoznacznie zarysowanych pików dla pojedynczych związków. Na chromatogramie obserwuje się nierozdzielone piki w postaci tzw. góry.

W celu określenia optymalnych warunków pracy chromatografu wykonano kilkanaście analiz roztworów olejów napędowych i olejów smarowych, a także ich mieszanin. Poniżej podano optymalne warunki pracy chromatografu dla oznaczeń węglowodorów ropopochodnych w próbkach wody.

Parametry pracy chromatografu GC-FID:

- temperatura dozownika 300°C;
- temperatura detektora FID 320°C;
- program temperaturowy pieca:
 - 40°C przez 5 min,
 - narost 10°C/min–200°C przez 3 min,
 - narost 20°C/min–320°C przez 20 min;
- przepływ helu przez kolumnę – 1 ml/min;
- ciśnienie gazów w detektorze:
 - azot – 0,45 bar,
 - powietrze – 1 bar,
 - wodór – 0,68 bar.

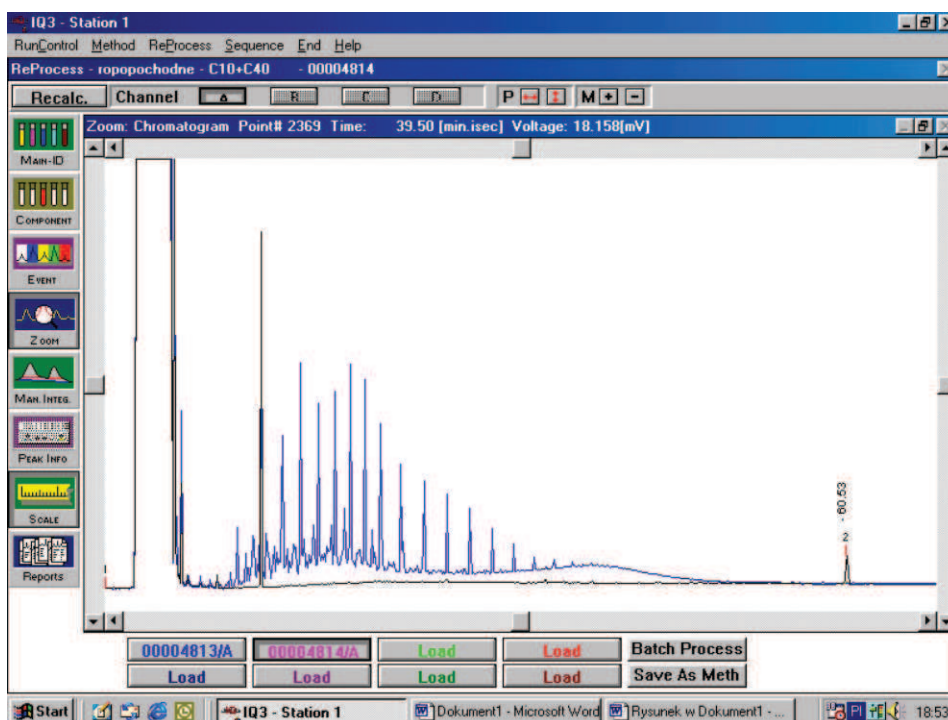
Do analiz wykorzystano kolumnę kapilarną o długości 30 m, przekroju 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm . Maksymalna temperatura pracy kolumny to 360°C.

2.2. Zakres analityczny

Wzorce kalibracyjne węglowodorów ropopochodnych przygotowano zgodnie z normą PN-EN ISO 9377-2:2003 „Jakość wody – Oznaczenie indeksu oleju mineralnego – Część 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej (EN ISO 9377-2:2000)” [9].

Do przygotowania mieszaniny wzorcowej wykorzystano oleje dwóch typów A i B. Zważono równe ilości olejów mineralnych i rozpuszczono w heksanie

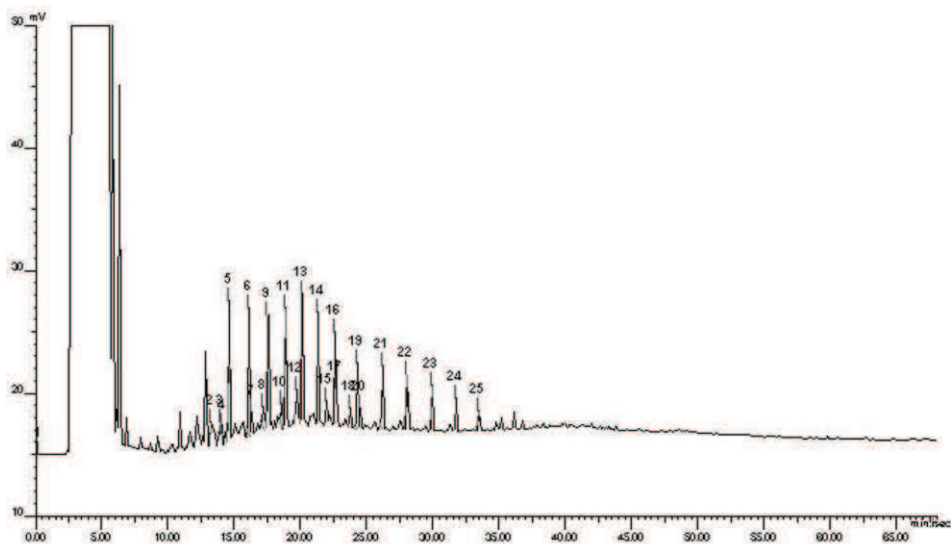
o czystości HPLC. Dodatkowo przygotowano roztwory n-dekanu $C_{10}H_{22}$ oraz n-tetrakantanu $C_{40}H_{82}$, które posłużyły do określenia czasów retencji badanych węglowodorów ropopochodnych. Na rycinie 1 przedstawiono przykładowy chromatogram mieszaniny olejów A i B wraz z chromatogramem wzorców n-dekanu $C_{10}H_{22}$ oraz n-tetrakantanu $C_{40}H_{82}$ (ryc. 1).



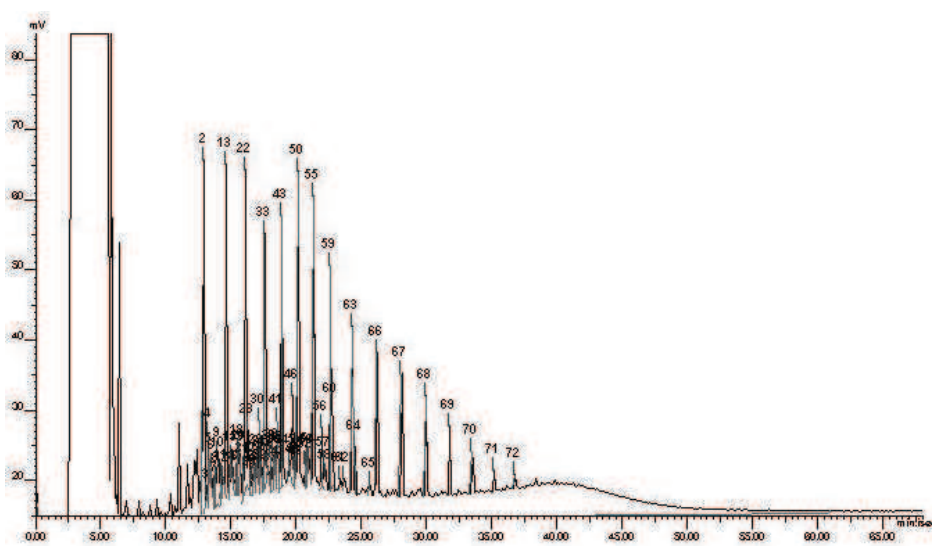
Ryc. 1. Przykładowy chromatogram mieszaniny A (olej napędowy) i B (oleje smarowe) o stężeniu 0,6 mg/ml wraz z chromatogramem wzorców: n-dekanu i n-tetrakantanu

Na podstawie chromatogramów roztworów kalibracyjnych sporządzono krzywe kalibracyjne dla dwóch wybranych zakresów stężeń: 0,01–0,1 mg/ml oraz 0,2–1,0 mg/ml. Nie wykonano natomiast krzywych kalibracyjnych na wyższym poziomie od sugerowanego przez normę [9], ponieważ w przypadku wystąpienia w próbkach większych stężeń, istnieje możliwość ich rozcieńczenia przed ekstrakcją.

Przykładowe chromatogramy dla badanych związków przedstawiają ryciny 2 i 3, a przebieg krzywych kalibracyjnych dla obu zakresów ryciny 4 i 5.



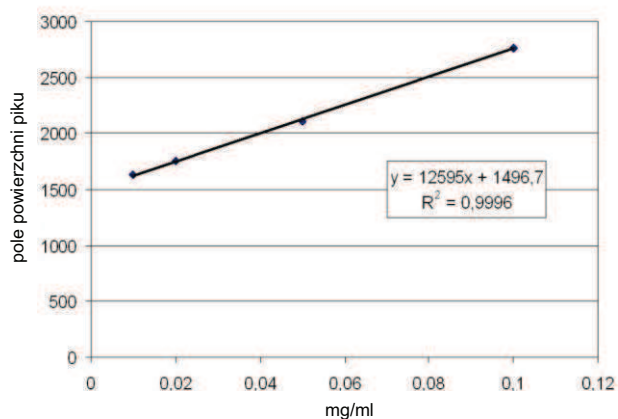
Ryc. 2. Przykładowy chromatogram mieszaniny A (olej napędowy) i B (oleje smarowe) o stężeniu 0,2 mg/ml



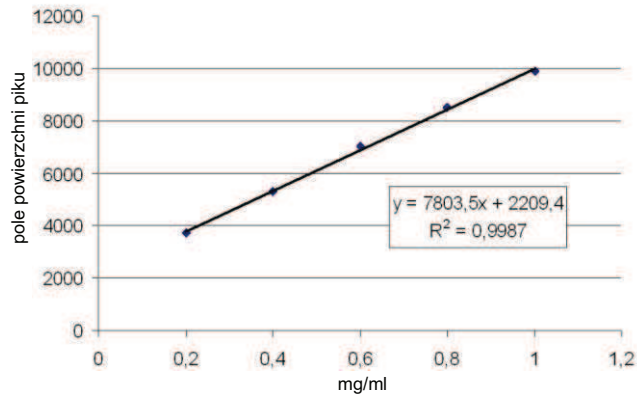
Ryc. 3. Przykładowy chromatogram mieszaniny A (olej napędowy) i B (oleje smarowe) o stężeniu 1,0 mg/ml

Krzywe kalibracyjne, które ilustrują ryciny 4 i 5, dla obu przedziałów stężeń: 0,01–0,1 mg/ml oraz 0,2–1,0 mg/ml wykazały liniowy charakter. Oznacza to, że możliwe jest oznaczenie ilościowe węglowodorów ropopochodnych w dwóch zakresach stężeń.

Zgodnie z polskim prawem najniższy oznaczany poziom zawartości węglowodorów ropopochodnych wynosi $0,01 \text{ mg/dm}^3$ (mg/ml) – dla I klasy wód podziemnych [2–4]. Opracowana metoda umożliwiła otrzymanie wyników na tym poziomie.



Ryc. 4. Przebieg krzywej kalibracyjnej węglowodorów ropopochodnych w zakresie stężeń 0,01–0,1 mg/ml



Ryc. 5. Przebieg krzywej kalibracyjnej węglowodorów ropopochodnych w zakresie stężeń 0,2–1,0 mg/ml

2.3. Ekstrakcja węglowodorów ropopochodnych metodą ciec-z-ciecz

W oparciu o doświadczenie z ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, do ekstrakcji substancji ropopochodnych z próbek wody wykorzystano rozpuszczalnik heksan o czystości HPLC. Efektywność ekstrakcji sprawdzono na podstawie stopni odzysku dla próbek wzbogaconych.

Ekstrakcję prowadzono w butelkach z ciemnego szkła, do których dodano 1 dm³ wody dejonizowanej. Wodę wzbogacono mieszaniną węglowodorów ropopochodnych na dwóch poziomach stężeń: 2 mg/ml oraz 20 mg/ml. Następnie wprowadzono 100 ml heksanu (HPLC) oraz 20 ml metanolu (HPLC) w celu poprawienia efektywności ekstrakcji. Próby wytrząsano ręcznie przez 30 min. Dodatkowo przeprowadzono ekstrakcję w temperaturze 40°C ± 5°C przy użyciu wytrząsarki z łaźnią wodną (30 min).

Po zakończeniu procesu ekstrakcji rozdzielono warstwy, zbierając warstwę heksanową do kolb miarowych o pojemności 250 cm³ zawierających bezwodny siarczan sodu, w celu pozbycia się resztek wody. Tak przygotowane ekstrakty zateżono do objętości 1 ml, w atmosferze azotu, w naczyniach ZYMARC przy użyciu aparatu Turbo-Vap, w temperaturze ok. 20°C. Następnie ekstrakty poddano analizie na GC-FID przy wykorzystaniu wcześniej opracowanego programu temperaturowego.

2.4. Określenie stopni odzysku dla próbek wzbogacanych

W celu wyznaczenia stopni odzysku wykonano analizy trzech próbek wody wzbogacanych węglowodorami ropopochodnymi na trzech poziomach stężeń:

1. 0,2 mg/l,
2. 2,0 mg/l,
3. 20 mg/l.

Ekstrakcję przeprowadzono przy użyciu wytrząsarki z łaźnią wodną w temperaturze 40°C ± 5°C. Do trzech butelek o pojemności 2,5 l dodano po 1 l wody dejonizowanej, a następnie nastrzyknięto przy pomocy strzykawki chromatograficznej odpowiednią ilość wzorca odzysku. Do tak przygotowanych próbek dodano po 100 ml heksanu (HPLC) oraz po 20 ml metanolu (HPLC). Próbkę wytrząsano na łaźni przez 30 minut.

Po zakończeniu procesu ekstrakcji rozdzielono warstwę organiczną od nieorganicznej, zbierając tą heksanową do kolb okrągłodennych o pojemności 250 ml. Do kolb dodano bezwodny siarczan sodu w celu pozbycia się resztek wody z ekstraktów. Kolby umieszczono w lodówce do dnia następnego (ok. 12 h).

Tak przygotowane ekstrakty zateżono w atmosferze azotu, w naczyniach ZYMARC w aparacie T-Vap w temperaturze ok. 20°C do objętości 0,5 ml. Zateżony ekstrakt przeniesiono ilościowo do walek szklanych, o pojemności 2 ml, a następnie zateżono do objętości 1 ml. Zateżone ekstrakty poddano analizie na GC-FID przy użyciu wcześniej opracowanego programu temperaturowego.

3. Omówienie wyników

Na podstawie wykonanych krzywych kalibracyjnych wyznaczono dwa przedziały stężeń dla opracowanej metody. Pierwszy wyznaczony poziom mieści się w granicach podanych w normie PN-EN ISO 9377-2:2003 od 0,2 mg/ml do 1,0 mg/ml, natomiast drugi przedział mieści się w granicach stężeń 0,01–0,1 mg/ml.

Otrzymane wyniki badań umożliwiają oznaczanie substancji ropopochodnych na najniższym dopuszczalnym stężeniu 0,01 mg/l dla I klasy czystości wód podziemnych. Przeprowadzone badania wykazały także, że lepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu ekstrakcji na ciepło. Porównanie dwóch metod ekstrakcji, w temperaturze pokojowej (na zimno) i w 40°C (na ciepło) przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Porównanie odzysku dla ekstrakcji na zimno i na ciepło na dwóch poziomach wzbogacenia próbki (2,0 i 20 mg/ml)

Rodzaj ekstrakcji	Poziom wzbogacenia	Wartości odzysku [%]
Ekstrakcja na zimno w temperaturze 18°C	2,0 mg/ml	41
	20,0 mg/ml	21
Ekstrakcja na ciepło w temperaturze 40°C ± 5°C	2,0 mg/ml	84
	20,0 mg/ml	56

Dla poziomu wzbogacenia 2,0 mg/ml podczas ekstrakcji na ciepło uzyskano odzysk rzędu 84%, natomiast dla ekstrakcji na zimno – 41%. Ekstrakcja w wyższej temperaturze (40°C) wpłynęła na dwukrotny wzrost wartości odzysku dla niższego poziomu wzbogacenia. Dla poziomu wzbogacenia 20,0 mg/ml podczas ekstrakcji na ciepło uzyskana wartość odzysku wynosiła 56%, natomiast na zimno – 21%. Niski stopień odzysku dla obu ekstrakcji mógł być wynikiem rozcieńczenia próbki badanej przed analizą, tak by wynik mieścił się w zakresie krzywej kalibracyjnej. Konieczność rozcieńczania próbki mogła przyczynić się do wystąpienia większych strat analitu podczas ekstrakcji.

Najwyższą wartość odzysku uzyskano dla stężenia 2,0 mg/ml. Potwierdzają to poprzednie badania dla obu typów ekstrakcji. Wynika z tego, że dla zakresu 0,2–1,0 mg/ml można oczekiwać najwyższych wartości odzysku. Najprawdopodobniej w tym zakresie analitycznym najlepiej są ekstrahowane węglowodory ropopochodne z wody.

Stopnie odzysku dla trzech zakresów analitycznych przedstawia tabela 2.

Tabela 2

Stopnie odzysku dla poszczególnych poziomów stężeń przy wykorzystaniu ekstrakcji na ciepło

Rodzaj ekstrakcji	Poziom wzbogacenia	Wartości odzysku [%]
Ekstrakcja na ciepło w temperaturze 40°C ± 5°C	0,2 mg/ml	57
	2,0 mg/ml	84
	20,0 mg/ml	56

4. Wnioski

1. Opracowana metoda identyfikacji węglowodorów ropopochodnych metodą GC-FID nadaje się do oznaczania jakościowego i ilościowego tych związków.
2. Na podstawie stopni odzysku dla dwóch metod ekstrakcji stwierdzono, że ekstrakcja w temperaturze 40°C daje lepsze rezultaty niż tradycyjna metoda ekstrakcji w temperaturze pokojowej.
3. Po wyłonieniu bardziej efektywnej metody ekstrakcji, zbadano odzysk dla trzech poziomów zanieczyszczenia. Najwyższe stopnie odzysku otrzymano dla poziomu 2,0 mg/ml, natomiast dla poziomów 0,2 i 20,0 mg/ml wartości odzysku nie były zadowalające. W celu potwierdzenia uzyskanych wyników, należy jednak powtórzyć badania dla badanych poziomów.

Literatura

- [1] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Warszawa 1995.
- [2] Dz.U. z 2006 r. nr 137, poz. 984, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.
- [3] Dz.U. z 2008 r. nr 143, poz. 896, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych.
- [4] Dz.U. z 2008 r. nr 162, poz. 1008, Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych.
- [5] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Kosiorowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [6] Krupčík J., Oswald P., Oktavec D., Armstrong D.W., *Calibration of GC-FID and IR spectrometric methods for determination of high boiling petroleum hydrocarbons in environmental samples*, „Water, Air and Soil Pollution” 2004, Vol. 153, No. 1/4, s. 329–341.
- [7] Nadim F., Liu S., Hoag G.E., Chen J., Carley R.J., Zack P., *A comparison of spectrophotometric and gas chromatographic measurements of heavy petroleum products in soil samples*, „Water, Air and Soil Pollution” 2002, Vol. 134, No. 1/4, s. 97–109.
- [8] Nymán J.A., Klerks P.L., Bhattacharya S., *Effects of chemical additives on hydrocarbon disappearance and biodegradation in freshwater marsh microcosms*, „Environmental Pollution” 2007, Vol. 149, Iss. 2, s. 227–238.

- [9] PN-EN ISO 9377-2:2003 „Jakość wody – Oznaczanie indeksu oleju mineralnego. Cz. 2: Metoda z zastosowaniem ekstrakcji rozpuszczalnikiem i chromatografii gazowej”.
- [10] Saari E., Perämäki P., Jalonen J., *A comparative study of solvent extraction of total petroleum hydrocarbons in soil*, „Microchimica Acta” 2007, Vol. 158, No. 3/4, s. 261–268.

JOANNA POLUSZYŃSKA
MARTA BOŻYM
IRENA SŁAWIŃSKA
JOLANTA DWOJAK

DETERMINATION OF TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS (TPH) BY GAS CHROMATOGRAPHY WITH FLAME IONIZATION DETECTION METHOD

Two main methods are usually used to determine TPH in environmental samples: gas chromatography (GC) and infrared spectrometry (IR). However GC-FID is preferred method to TPH determination.

In this work gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID) was used to quantify of method range, to determine the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ), to prepare a calibration curves, to determine the TPH in water samples and recovery test in contaminated samples. Two extraction methods were also researched in this paper: cold method (20°C) and warm method (40°C). The recovery range was calculated for these two types of extractions. The results indicate that the recovery of TPH is dependent on the temperature of the extraction. The highest recoveries of TPH were obtained with warm method (40°C). The GC-FID method, used in this work, is an useful technique for the determination of TPH (C₁₀-C₄₀) in water samples.