ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2022, том 77, № 7, с. 653–657

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.052,543.062,543.383.3

НОВЫЙ ПОДХОД К ПРОБООТБОРУ ПЛЕНОК НЕФТЕПРОДУКТОВ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩИЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2022 г. Е. Д. Грибова[a], *, Б. К. Зуев[a, b], Н. А. Полотнянко[a]

[a] *Государственный университет "Дубна", факультет естественных и инженерных наук ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141980 Россия*

[b] *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: elena_g67@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.
После доработки 27.10.2021 г.
Принята к публикации 28.10.2021 г.

На примере образцов бензинов изучены возможности нового подхода к пробоотбору пленок нефтепродуктов с водной поверхности, позволяющего точно контролировать площадь поверхности, с которой отбираются пленки. Последующий анализ нефтепродуктов осуществляли после их десорбции с поверхности пробоотборника в органический растворитель методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Показано, что предлагаемый подход для используемого зонда-пробоотборника позволяет контролировать толщину пленок бензина на поверхности воды 0.4–0.02 мм.

Ключевые слова: нефтепродукты, пленки, пробоотбор, хромато-масс-спектрометрия.

DOI: 10.31857/S0044450222070064

На поверхности раздела между средами вода–воздух протекает большинство важнейших биологических и химических процессов. Несмотря на незначительную толщину поверхностного микрослоя (не более 1 мм) и отсутствие временной и структурной стабильности, микрослой аккумулирует в себе вещества антропогенной природы, в том числе тяжелые металлы, углеводороды нефти и нефтепродуктов, пластиковые частицы, пестициды, полихлорированные органические соединения.

Содержание органических веществ в поверхностном микрослое воды может значительно отличаться от их концентрации в толще воды [1]. В частности, фактор обогащения для общего органического углерода составляет 1.4–6.1, а для бактерий 24–1000. Кроме естественного формирования поверхностного микрослоя воды, существенное влияние оказывает антропогенный фактор. Ежегодно в водную экосистему по тем или иным обстоятельствам попадают от 2 до 10 млн т. нефти [2, 3]. Таким образом, разработка новых методов анализа пленок нефтепродуктов на поверхности воды, безусловно, является актуальным направлением в аналитической химии.

Методы контроля пленок нефтепродуктов на поверхности воды должны позволять оценивать толщину пленки, выявлять и идентифицировать источники поступления нефтепродуктов, исследовать процессы трансформации органических веществ в поверхностном микрослое воды.

В настоящее время используют различные методики, основанные на пробоотборе нефтяной пленки с границы раздела фаз с дальнейшим определением органических веществ, формирующих пленку, физико-химическими методами анализа [4]. Недостатком методов пробоотбора, как правило, является низкая точность определения площади поверхности, с которой осуществляется пробоотбор пленки [5].

Цель настоящей работы – на примере бензина изучить возможности принципиально нового подхода к пробоотбору пленок нефтепродуктов с поверхности воды с помощью зонда-пробоотборника с последующим их определением методом хромато-масс-спектрометрии.

При анализе нефтепродуктов и идентификации их следов преимущественно используют хроматографические методы, обладающие высокими селективностью, воспроизводимостью, разрешающей способностью и чувствительностью [6, 7]. Метод газовой хроматографии (**ГХ**) позволяет определять не только общее содержание нефтепродуктов, но и идентифицировать их состав.

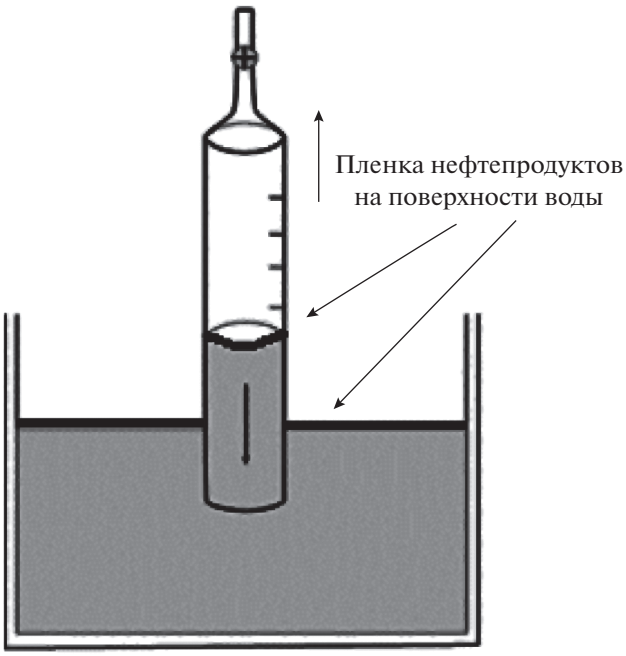

Рис. 1. Принцип работы и устройство для пробоотбора пленки органического вещества с поверхности воды.

Как правило, метод основан на извлечении нефтепродуктов из пробы воды экстрагентом и анализе полученного экстракта на газовом хроматографе [8]. Для определения углеводородов часто используют метод ГХ с пламенно-ионизационным детектированием [9, 10], однако в сочетании с масс-спектрометрическим детектором этот метод имеет ряд неоспоримых преимуществ как в части надежности идентификации аналитов, так и с точки зрения повышения чувствительности и селективности их определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для апробации нового метода пробоотбора пленки органического вещества с поверхности воды в настоящей работе использовали бензин, являющийся на сегодняшний день самым массовым нефтехимическим продуктом. Производство бензина различных марок только в России оценивается в 40 млн т.

Бензиновые пленки определенных толщин создавали нанесением различного объема бензина на поверхность воды известной площади. Следует отметить, что на поверхности воды практически невозможно создать очень тонкую пленку органического вещества. При нанесении маленьких объемов бензина не формируется сплошная пленка, а образуются органические участки – “островки” и свободные от пленки зоны поверхности. В данной работе при создании пленки бензина на воде ограниченной площади наносили точно измеренный объем бензина, достаточный для формирования сплошной равномерной пленки.

Для отбора пленки применяли оригинальный зонд-пробоотборник, позволяющий точно определять площадь поверхности воды, с которой отбирается пленка органического вещества. На конструкцию зонда и методику его применения получены патенты РФ [11, 12]. Пробоотборник выполнен в виде полого цилиндра с внутренним диаметром 20 мм и высотой 100 мм. В верхней части пробоотборника имеется вентиль тонкой регулировки. При открытом вентиле пробоотборник вертикально опускали в емкость с водой и органической пленкой. Далее вентиль прикрывали и пробоотборник аккуратно извлекали (поднимали) с водной поверхности (рис. 1). При этом объем воды, находящейся во внутренней части цилиндра, медленно удалялся. В результате этого процесса происходил перенос пленки с поверхности воды, ограниченной внутренним сечением цилиндрического пробоотборника, на его внутреннюю поверхность (подобно методу Ленгмюра–Блоджетт). После извлечения воды отверстие пробоотборника закрывали. Далее компоненты пленки десорбировали с внутренней поверхности пробоотборника с помощью тетрахлорметана (ос.ч. 18-4 Вектон, Россия). Для увеличения эффективности экстракции пробоотборник вращали вокруг оси цилиндра.

Для анализа экстракта использовали газовый хроматограф модели 7820A с масс-селективным детектором 5977E (Agilent, США). Хроматограф оснащен кварцевой капиллярной хроматографической колонкой HP-5MS (сополимер 5%–дифенил-95%–диметилсилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. Растворы хроматографировали в следующем режиме программирования температуры термостата колонки: начальная температура 35°C, время выдерживания при начальной температуре – 5 мин, в интервале 35–120°C температурный градиент 5°C/мин, в интервале 120–220°C температурный градиент 30°C/мин, конечная температура – 220°C, время выдерживания при конечной температуре 1 мин; температура испарителя 220°C, коэффициент деления потока в испарителе 30 : 1, газ-носитель – гелий, объемная скорость газа-носителя через колонку – 1.0 см^3/мин. Объем вводимой в испаритель пробы 1 мкл. Масс-спектры получали ионизацией электронами с энергией 70 эВ, температура ионизационной камеры 230°C, квадруполя – 150°C, интерфейса – 250°C. Диапазон развертки массовых чисел (m/z) 35–400; скорость сканирования 10 сканов за 0.5 с на декаду массовых чисел. Для идентификации органических соединений использовали библиотеку масс-спектров “NIST”.

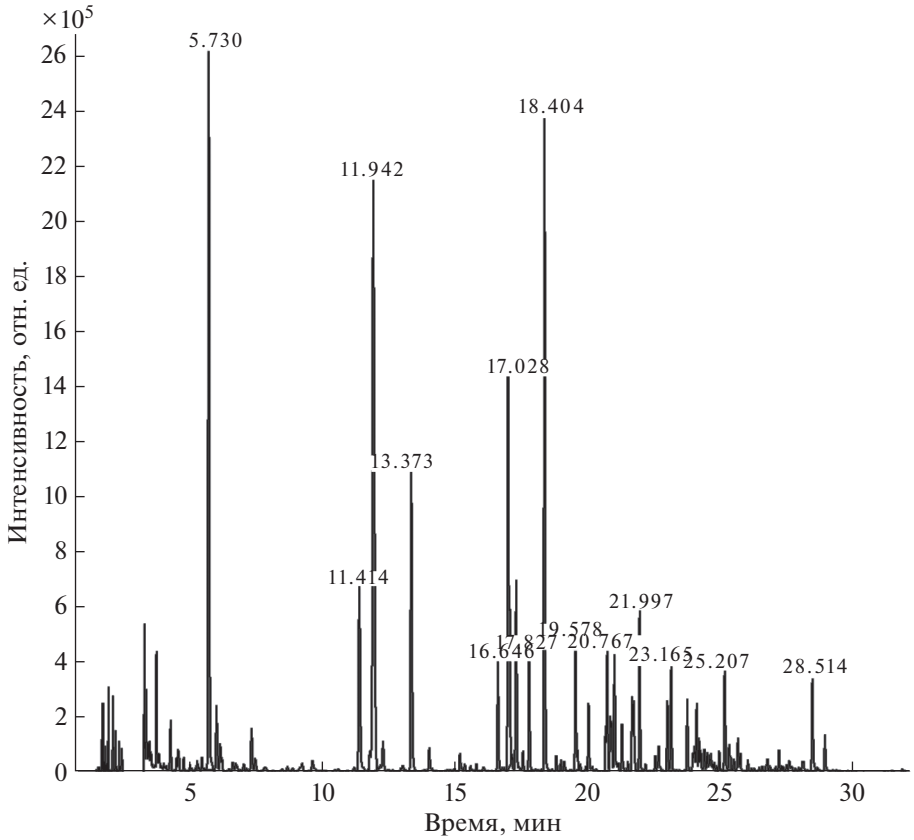

Рис. 2. Хроматограмма по полному ионному току образца бензина: 5.73 мин – толуол; 11.94 мин – *м*-ксилол; 17.03 мин – *п*-этилтолуол; 18.40 мин – 1,2,4-триметилбензол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бензины представляют собой многокомпонентную смесь углеводородов C_5–C_9, поэтому для контроля толщины пленки на поверхности воды необходимо выбрать маркер, присутствующий в смеси. В качестве маркера может быть выбран углеводород с низкой летучестью, по содержанию которого в экстрагенте можно судить о толщине пленки.

Хроматограмма раствора пленки бензина в тетрахлорметане по полному ионному току представлена на рис. 2. Как видно, основными компонентами исследованных образцов бензина являются толуол (время удерживания 5.73 мин); *м*-ксилол (время удерживания 11.94 мин), *п*-этилтолуол (время удерживания 17.03 мин) и 1,2,4-триметилбензол (время удерживания 18.40 мин). Так как 1,2,4-триметилбензол является наименее летучим веществом, входящим в состав бензина (температура кипения 169.35°C), и дольше остальных компонентов может оставаться в составе пленки, он был выбран в качестве маркера для оценки толщины пленки на водной поверхности.

В масс-спектре электронной ионизациии 1,2,4-триметилбензола присутствует основной пик с m/z 105, принадлежащий фрагментам $[M–CH_3]^+$, и молекулярный пик с m/z 120. С целью повышения селективности и получения хроматограммы с наименьшим количеством пиков масс-селективное детектирование проводили в режиме мониторинга выбранных ионов (SIM) по иону с m/z 120.

Хроматограмма образца бензина, полученная в режиме мониторинга выбранных ионов SIM, представлена на рис. 3.

Дальнейший анализ раствора бензина в экстрагенте осуществляли в режиме мониторинга избранных ионов по площади пика, соответствующего 1,2,4-триметилбензолу, выбранному в качестве маркера. Так как количество аналита в экстракте значительно превышало диапазон используемых для анализа концентраций, экстракт разбавляли в 100 раз.

Градуировочные графики строили, используя серию растворов бензина в тетрахлорметане с точно известной концентрацией в диапазоне 0.001–1.0 мг/мл. Записывали хроматограммы каждого раствора в одинаковых условиях и измеряли площадь пика 1,2,4-триметилбензола на каждой хроматограмме. По полученным данным

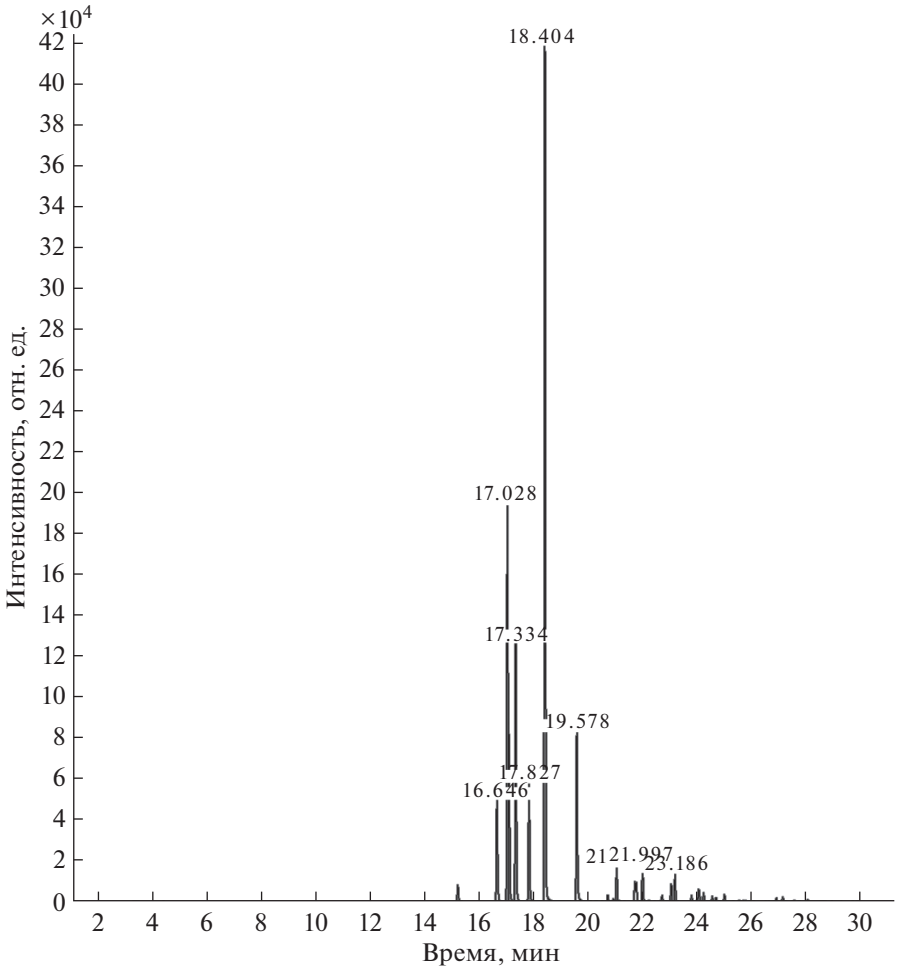

Рис. 3. Хроматограмма образца бензина в режиме мониторинга избранных ионов (m/z 120).

строили зависимость площади пика от концентрации вещества в растворе. Затем строго в тех же условиях хроматографировали пробу анализируемого раствора с неизвестной концентрацией и измеряли площадь пика определяемого вещества.

Уравнение градуировочной зависимости имело вид ($R^2 = 0.9994$):

$$c = 1.82 \times 10^{-6} S + 9.33 \times 10^{-3}, \quad (1)$$

где c – концентрация бензина в экстрагенте (тетрахлорметан), мг/мл; S – площадь пика 1,2,4-триметилбензола, отн. ед.

Для изучения ограничений и проверки правильности предлагаемого подхода готовили пленки бензина на водной поверхности различной толщины от 1.0 до 0.02 мм. Объем бензина, попадающего в пробоотборник, рассчитывали из площади сечения пробоотборника и высоты (толщины) пленки.

После десорбции с внутренней поверхности пробоотборника экстракт разбавляли в 100 раз и определяли концентрацию бензина в экстрагенте по уравнению (1). Зная объем используемого экстрагента, определяли количество бензина, попавшего в пробоотборник. Результаты эксперимента представлены в табл. 1 и указывают на то, что предложенный метод и пробоотборник удовлетворительно работают в области толщин пленок от 0.39 до 0.022 мм. Возможно, этот подход будет работать и в случае более тонких пленок бензина. Однако, как было отмечено выше, слишком тонкие пленки могут создавать островковую структуру и, следовательно, найденное количество нефтепродуктов не будет характеризовать толщину пленки.

Пленки толщиной свыше 0.4 мм, по-видимому, невозможно определять. Вероятно, это связано с размерами пробоотборника (см. табл. 1) и вызвано по меньшей мере двумя причинами: первая связана с полнотой переноса пленки на внутреннюю поверхность пробоотботборника, так как поверхность может удерживать ограниченное количество органического вещества; вторая со-

Таблица 1. Количество бензина в пробоотборнике для пленок различной толщины

Толщина пленки бензина, мм	Масса бензина в пробоотборнике, мг	Найдено бензина в пробоотборнике методом ГХ, мг
1.04	166.7 ± 1.7	69.0 ± 4.9
0.76	121.5 ± 1.2	60.2 ± 3.0
0.53	85.0 ± 0.9	64.5 ± 4.4
0.39	62.8 ± 0.6	64.8 ± 6.5
0.34	54.8 ± 0.5	52.4 ± 5.2
0.17	27.0 ± 0.3	27.9 ± 2.8
0.13	21.3 ± 0.2	22.7 ± 2.3
0.11	17.5 ± 0.2	17.9 ± 1.8
0.022	3.50 ± 0.04	3.7 ± 0.4

стоит в следующем – при больших значениях поверхностной концентрации и ограниченном объеме экстрагента не происходит полной экстракции пленки.

Предлагаемый метод пробоотбора и последующего анализа позволяет контролировать пленки нефтепродуктов на водной поверхности толщиной 0.4 мм и менее. На наш взгляд, предлагаемый подход может быть успешно применен для изучения процессов деградации пленок нефтепродуктов со временем или под действием внешних факторов, таких как температура, свет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зуев Б.К., Чудинова В.В., Коваленко В.В., Ягов В.В.* Условия формирования химического состава морского поверхностного микрослоя воды и особенности анализа органического вещества в нем // Геохимия. 2001. № 7. С. 773.
2. *Патин С.А.* Нефть и экология континентального шельфа. М.: ВНИРО, 2017. Т. 1. 326 с.
3. *Израэль Ю.А., Цыбань А.В.* Антропогенная экология океана. М.: Наука, 2009. 532 с.
4. *Родин А.А., Другов Ю.С.* Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: практическое руководство. М: Лаборатория знаний, 2020. 273 с.
5. *Зуев Б.К., Коваленко Е.В., Кульбачевская Е.В., Оленин А.Ю., Ягов В.В.* Определение концентрации нефтепродуктов и масел в пленках на повехности воды с помощью твердоэлектролитного анализатора // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 5. С. 543.
6. *Srogi K.* Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review // Environ. Chem. Lett. 2007. V. 5. № 4. P. 169.
7. *Темердашев З.А., Колычев И.А., Мусорина Т.Н., Аракельян Э.В.* Хромато-масс-спектрометрическая идентификация полиароматических углеводородов в термически измененных нефтепродуктах и продуктах термодеструкции органических материалов различного происхождения // Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 9. С. 845.
8. ГОСТ 31953-2012. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2013. 19 с.
9. ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2019. 11 с.
10. *Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н.* Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // Международный технико-экономический журн. 2015. № 6. С. 100.
11. *Зуев Б.К., Зевакин Е.А., Зевакин Д.Е., Моржухина С.В., Грибова Е.Д., Полотнянко Н.А., Морозов И.А.* Устройство для отбора плёнок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды. Патент на изобретение № 2679232 РФ от 06.02.2019.
12. *Зуев Б.К., Полотнянко Н.А., Воробьева М.Ю., Роговая И.В., Моржухина С.В., Сараева А.Е., Филоненко В.Г., Королева М.В., Травкина А.В.* Способ для отбора пленок нефти и нефтепродуктов с поверхности воды и устройство для его осуществления. Патент на изобретение № 2604843 РФ от 22.11.2016.