

OZNACZANIE WYSOKOWRZĄCYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH METODĄ CHROMATOGRAFII GAZOWEJ

Piotr M. Słomkiewicz

Słomkiewicz P. M., 1993: *Oznaczenie wysokowrzących węglowodorów aromatycznych metodą chromatografii gazowej.* (The determination high boiling aromatics hydrocarbons with gas chromatography method). *Monitoring Środowiska Regionu Świętokrzyskiego*, nr 1, s. 71—73. Kieleckie Towarzystwo Naukowe. Kielce.

Zarys treści: Opracowano metodę oznaczania wysokowrzących węglowodorów aromatycznych metodą chromatografii gazowej. Oznaczono ich stężenia w próbkach gleby skażonej produktami ropopochodnymi.

Zaproponowano metodę usuwania tych zanieczyszczeń przy pomocy pary wodnej i sprawdzono wydajność zaproponowanej metody.

Piotr M. Słomkiewicz, Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Chęcińska 5, 25-020 Kielce.

1. WPROWADZENIE

Węglowodory aromatyczne obejmują znaczną grupę związków występujących we wszystkich gatunkach ropy naftowej. Powstają również podczas jej przeróbki, a także w trakcie przeróbki węgla kamiennego. Do środowiska naturalnego mogą się przedostawać bezpośrednio podczas wydobywania i transportu ropy naftowej. Zawartość węglowodorów aromatycznych w ropie, począwszy od C_8 maleje ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji naftowych. Na ogół ropy zawierają poniżej 10% węglowodorów aromatycznych, jedynie nieliczne ponad 20%.

Spośród wydzielonych i zidentyfikowanych w ropach naftowych węglowodorów aromatycznych można wyodrębnić następujące grupy:

- węglowodory aromatyczne monocykliczne (alkilobenzeny),
- węglowodory aromatyczne dwucykliczne (alkilonafteny),
- węglowodory aromatyczne policykliczne (WWA) [Kajdas 1977].

Rakotwórcze działanie niektórych związków tej grupy, stwierdzone u zwierząt doświadczalnych, spowodowało podjęcie badań w celu określenia źródeł ich powstawania. Okazało się, że głównymi źródłami emisji węglowodorów aromatycznych do środowiska są procesy spalania wszelkiego rodzaju paliw, a także wiele procesów technologicznych, różne materiały i surowce stosowane w rozmaitych

dziedzinach przemysłu. Są nimi m.in. oleje mineralne, asfalty naftowe, smoły i produkty pochodne (paki, sadze).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne unoszone z pyłem w powietrzu atmosferycznym opadają na znacznych przestrzeniach, zanieczyszczając środowisko wodne i glebę. Z powietrza wyplukiwane są również przez deszcz. Dodatkowym źródłem zanieczyszczenia są ścieki kanalizacyjne i ścieki niektórych zakładów przemysłowych (koksownicze i przeróbki ropy naftowej). Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie, węglowodory aromatyczne policykliczne WWA, mają tendencję do gromadzenia się w mulach i osadach.

Również WWA znajdujące się w materiałach wsadowych do produkcji koksowniczej, hutniczej i energetycznej, podczas procesów technologicznych mogą przechodzić do odpadów stałych. Odpady te gromadzone na składowiskach, mogą pod wpływem opadów atmosferycznych być ługowane w głąb gleby [PIOŚ 1981]. Użytkowanie produktów ropopochodnych może także spowodować zanieczyszczenie gleby. Często zdarza się to podczas wydobywania, przeróbki i transportu ropy naftowej np. awarie szybów wiertniczych, nieszczelności rurociągów, wypadki podczas transportu.

W pierwszej kolejności zostaje zanieczyszczona warstwa powierzchniowa gleby, a następnie węglowodory przesiąkają głębiej, do wód podziemnych. Przesiákanie WWA w głąb gruntu sprzyja obecność substancji powierzchniowo czyn-

nych, np. detergentów lub lekkich rozpuszczalników organicznych, takich jak toluen, benzen.

Trudnym problemem jest oczyszczenie gleby z produktów naftowych. Lżejsze frakcje węglowodorów można usuwać przy pomocy sprężonego powietrza. Były także przeprowadzane próby przepłukiwania gleby wodą, a także jej wypalania. Metody te odznaczają się wysokimi kosztami i są mało efektywne.

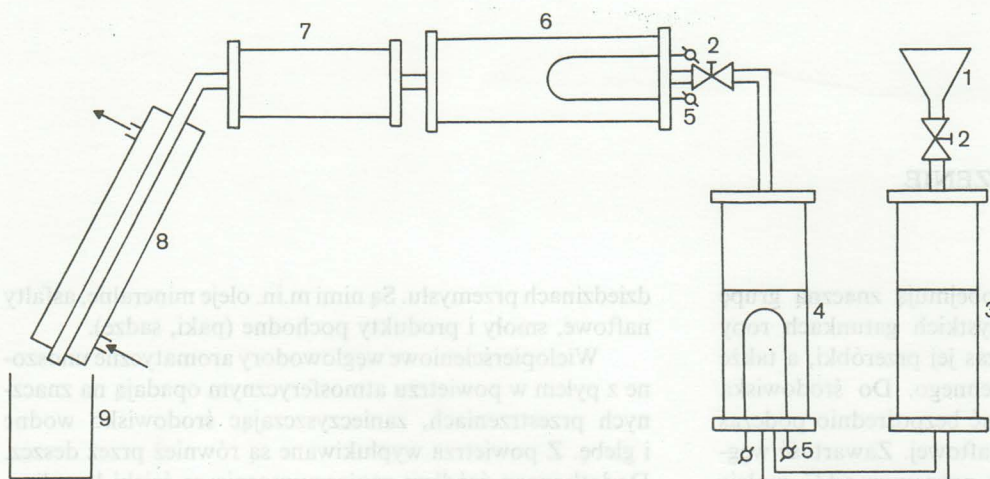
2. OPIS METODY BADAŃ

Zaproponowano metodę usuwania węglowodorów z gleby przy pomocy przegrzanej pary wodnej. Metoda ta jest o tyle tania, że przy wielu procesach technologicznych występuje odpadowa para technologiczna.

Badania przeprowadzono na próbkach gleb pochodzących z odwiertów z terenu skażenia gruntu przez CPN produktami ropopochodnymi, pobranymi w Kielcach na ulicy Pańskiej. Próbkę otrzymano dzięki uprzejmości Przedsiębiorstwa Geologicznego w Kielcach.

Schemat aparatury przedstawiono na rys. 1.

Parę wodną wytwarza się w wytwornicy (4). Wytwornica ogrzewana jest grzałką elektryczną (5) o mocy 1600 W.



Rys. 1. Schemat aparatury do parowania próbek gleb.

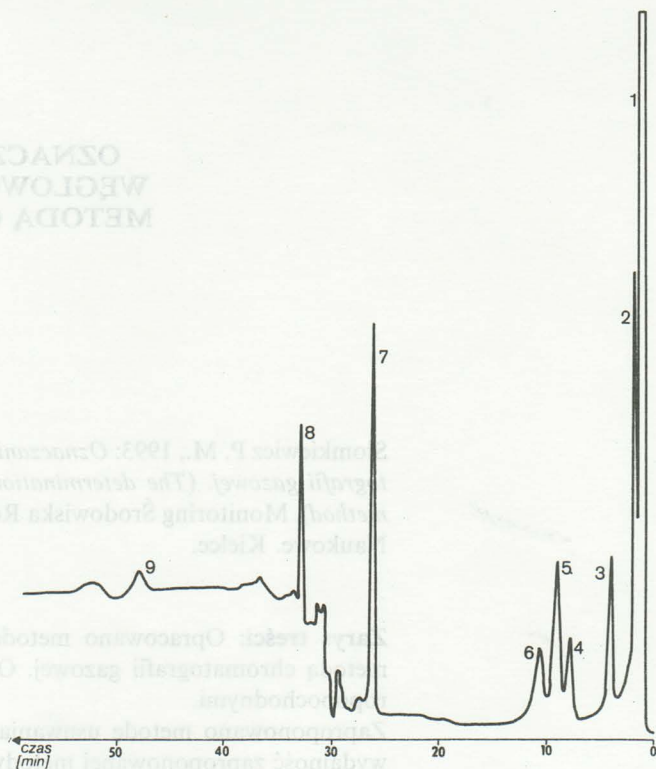
1-lejek, 2-zawory odcinające, 3-zbiornik wyrównawczy, 4-wytwornica pary, 5-grzałka, 6-przeprzewacz pary, 7-zbiornik na próbkę, 8-chłodnica, 9-odbieralnik.

Woda do wytwornicy dopływa od dołu ze zbiornika wyrównawczego (3). Woda w zbiorniku wyrównawczym tworzy zamknięcie wodne dla ujęcia pary i jednocześnie jest zaworem bezpieczeństwa. Para wodna jest przegrzewana w przeprzewaczu par (6), a następnie kierowana do zbiornika z próbką ziemi (7). Temperatura przegrzanej pary wynosi 150°C. Przechodząc do chłodnicy para skrapla się i sływa do odbieralnika (9).

3. WARUNKI ANALIZY CHROMATOGRAFICZNEJ

Węglowodory w próbkach ziemi oznaczano chromatograficznie przy pomocy chromatografu gazowego 505M z detektorem FID.

Warunki pracy chromatografu:



Rys. 2. Chromatogram wzorcowy.

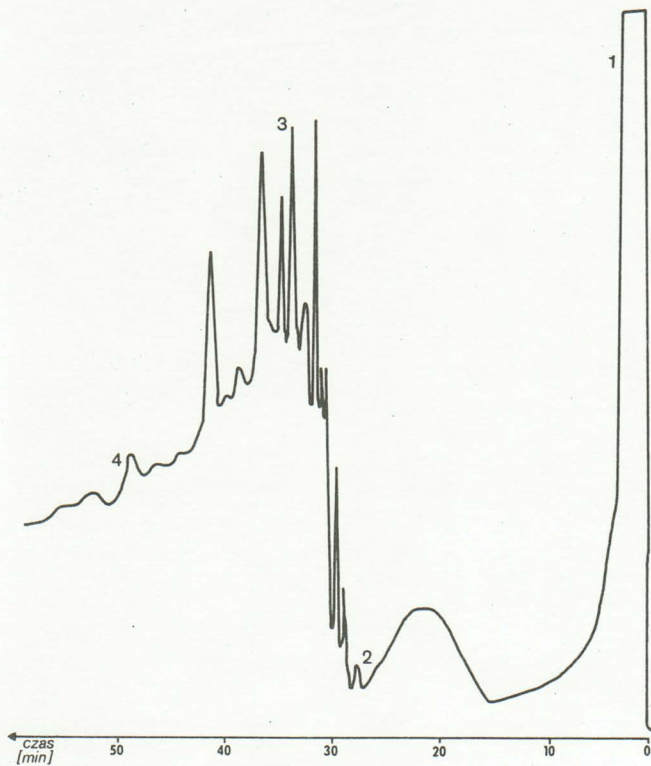
1-n-pentan, 2-benzen, 3-toluen, 4-etylobenzen, 5-m-ksylen + p-ksylen, 6-o-ksylen, 7-naftalen, 8-acenaften, 9-antracen + fenantren.

Tab. 1. Czasy retencji substancji wzorcowych

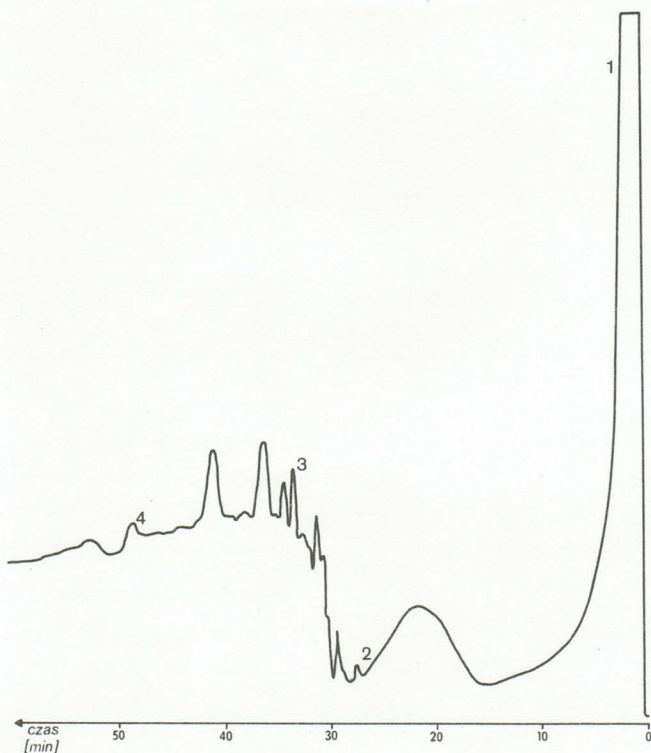
Lp.	Wzorzec	Czas retencji (min)
1	benzen	1,54 ÷ 1,58
2	toluen	3,44 ÷ 3,55
3	etylobenzen	6,47 ÷ 7,13
4	m-, p-ksylen	7,40 ÷ 8,16
5	o-ksylen	9,02 ÷ 9,58
6	naftalen	26,18 ÷ 27,06
7	acenaften	33,06 ÷ 33,45
8	antracen + fenantren	48,43 ÷ 48,57

Czas retencji rozpuszczalnika — n-pentanu wynosi 1,00 ÷ 1,07 min.

— kolumna o długości 3 m, średnica wewnętrzna 4 mm,
— wypełnienie kolumny chromatograficznej APIEZON L na Chromosorbie W,
— przepływ gazu nośnego argonu 70 cm³/min.
Analizy przeprowadzono z programowanym narostem temperatury. Po nastrzyknięciu przez 15 min analiza przebiegała



Rys. 3. Chromatogram próbki IV przed parowaniem.
1- n-pentan, 2-naftalen, 3-acenaften, 4-antracen + fenantren.



Rys. 4. Chromatogram próbki IV po parowaniu.
1- n-pentan, 2-naftalen, 3-acenaften, 4-antracen + fenantren.

w temperaturze 70°C, następnie z narostem 8°/min kolumna była podgrzewana do 200°C. Do badań pobierano próbki gleby o masie ok. 30 g. Ekstrakcję węglowodorów z próbek surowych jak i po parowaniu wykonywano n-pentanem.

Tab. 2. Zawartość WWA w próbkach gruntów przed i po parowaniu [μg/kg suchej ziemi]

Próbka	Węglowodór	Zawartość	
		przed parowaniem	po parowaniu
P — III	naftalen	2.7	1.1
	acenaften	4.1	1.05
	fenantren + antracen	< 1	< 1
P — IV	naftalen	6.2	4.3
	acenaften	40.05	11.9
	fenantren + antracen	123.0	64.2
P — V	naftalen	1.3	0.6
	acenaften	2.2	1.1
	fenantren + antracen	9.55	3.5
P — VI	naftalen	1.15	0.7
	acenaften	1.2	0.5
	fenantren + antracen	9.8	4.2
P — VIII	naftalen	0.9	0.6
	acenaften	0.65	0.15
	fenantren + antracen	4.8	2.8

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rys. 2 przedstawiono chromatogram wzorcowy. Tab. 1 zawiera czasy retencji substancji wzorcowych dla warunków analizy podanych powyżej.

Oznaczono jedynie te WWA, których wzorce były dostępne pomimo, że wysoka rozdzielczość kolumny pozwala na wykrycie i rozdzielenie większej ilości pików, o czym świadczą chromatogramy na rys. 3 i 4. Z tab. 2 wynika, że we wszystkich przypadkach wykryto znaczne ilości naftalenu, acenaftenu, antracenu i fenantrenu. Najwięcej WWA zawierały próbki IV i VI. Po parowaniu ilości WWA zmniejszają się znacznie. W przybliżeniu około 50% zostaje usunięte z parą wodną.

5. LITERATURA

- KAJDAS C., 1977: *Technologia petrochemiczna*. Politechnika Warszawska, Warszawa.
PAŃSTWOWY Instytut Ochrony Środowiska, 1981: *Związki organiczne w środowisku i metody ich oznaczania*. Warszawa.

The determination high boiling aromatics hydrocarbons with gas chromatography method

SUMMARY

The method of determination high boiling aromatic hydrocarbons with gas chromatography methods was developed. The concentration of hydrocarbons in the samples of petroleum products polluted soil was determined. The removal of these pollutions with steam was proposed and the efficiency of this method was checked.