



# Węglowodory ropopochodne z naturalnych związków organicznych, czyli o wyzwaniach interpretacji wyników badań.

## Wstęp

Odpady drzewne, nawozy oraz gleby bogate w naturalne substancje organiczne (torf czy kompost) są źródłem fałszywie dodatnich wyników w oznaczaniu całkowitej zawartości węglowodorów ropopochodnych (TPH; C10-C40).

W celu usunięcia przeszkadzających substancji organicznych pochodzenia naturalnego stosowane jest doczyszczanie ekstraktu na kolumnach zawierających Florisil. Proces ten pozwala oddzielić substancje o różnej polarności od zanieczyszczeń pochodzących z grupy węglowodorów ropopochodnych. Jednakże proces ten może być niewystarczający.

## Oznaczenie zawartości C10-C40

Oznaczenie węglowodorów ropopochodnych, czyli substancji niepolarnych ekstrahowalnych w zakresie C10-C40, określanych jako TPH jest metodą nieselektywną. Substancje oznaczane stanowią składową część różnorodnych mieszanin.

Obecność grupy węglowodorów C10-C40 na składowiskach odpadów jest monitorowana zgodnie z decyzją Rady Unii Europejskiej 2003/33/WE, ustanawiającą kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska. Dla odpadów obojętnych przyjęto wartość dopuszczalną dla zawartości węglowodorów z grupy C10-C40 na poziomie 500 mg kg<sup>-1</sup>.

## Fałszywie pozytywne wyniki oznaczeń

Podstawą metody oznaczenia węglowodorów z grupy C10-C40 w matrycach stałych lub wodnych jest ekstrakcja badanych analitów do rozpuszczalnika organicznego. Po doczyszczeniu na sorbencie krzemionkowym ekstrakt jest analizowany techniką chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Podczas analizy mierzone jest całkowite pole powierzchni grupy pików znajdujących się między czasem retencji n-dekanu (n-C10H22) a n-tetrakontanem (n-C40H82).



Rysunek 1: Torfowiska

Zgodnie z normami EN ISO 16703, EN ISO 9377-2 oraz EN ISO 14039 metodą oznaczane są wszystkie węglowodory, których temperatura wrzenia mieści się w zakresie od 175°C do 525°C. Są to zarówno n-alkany od C10H22 do C40H82, jak i izomery alkenów, cykloalkany, alkilobenzeny, alkilonaftaleny i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Wyjątek stanowią substancje zaabsorbowane na Florisilu w trakcie oczyszczania ekstraktu próbki.

W przypadku chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID) wykrywa się szereg ekstrahowalnych związków pochodzenia innego niż z ropy naftowej. Dotyczy to szczególnie polarnych związków, takich jak kwasy tłuszczowe, alkohole, sterole czy substancje steroidowe, które mogą wpływać na fałszywie dodatni wynik oznaczenia węglowodorów ropopochodnych C10-C40 w materiałach naturalnych lub glebach organicznych.

Torf powstający z nagromadzenia częściowo rozłożonej roślinności lub materii organicznej tworzy ekosystemy w wielu miejscach Europy. Próbkę pobrane z takich lokalizacji mogą łatwo przekroczyć najbardziej rygorystyczne lokalne normy prawne dotyczące zawartości węglowodorów C10-C40. Odpady drzewne, kompost, gleby nawożone lub zanieczyszczone igłami i wiórkami drzewnymi również mogą zawiązać wyniki oznaczenia węglowodorów ropopochodnych C10-C40 prowadząc do fałszywie pozytywnych oznaczeń.

Stosowanie Florisilu w trakcie przygotowania próbek wodnych pozwala na usunięcie z ekstraktu niektórych niebiogenicznych polarnych interferencji, np. różnych środków powierzchniowo czynnych zawartych w niektórych detergentach.

## Zasady oczyszczania Florisilem dla oznaczeń C10-C40

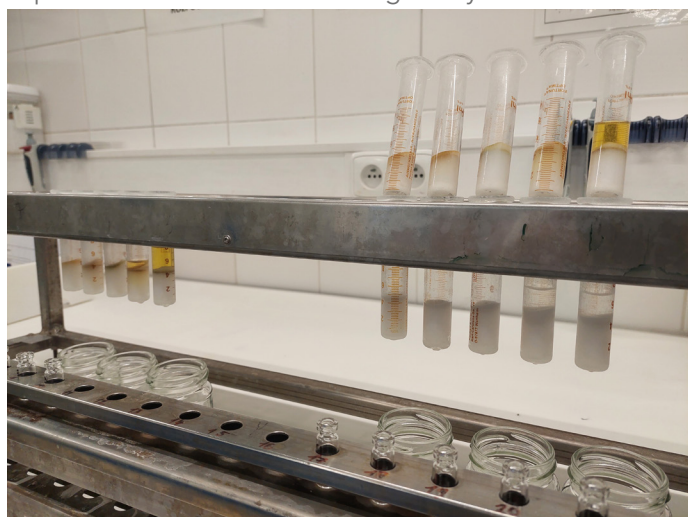
Florisil jest bardzo polarnym sorbentem. Duża powierzchnia aktywna jego cząsteczek sprawia, że amorficzna forma krzemianu magnezu jest niezwykle skuteczna w wychwytywaniu związków polarnych, w szczególności ich form utlenionych. Z drugiej strony, niepolarne związki typowe dla węglowodorów ropopochodnych C10-C40 pozostają w ekstrakcie i są analizowane metodą chromatografii gazowej GC-FID.

Do oczyszczania ekstraktu Florisilem na kolumnie chromatograficznej stosuje się standardowo 2g Florisilu. Dopuszczalne są również techniki oczyszczania „in situ” pod warunkiem, że wyniki są równoważne z wynikami testu kolumnowego Florisilu.

Na podstawie praktycznych doświadczeń można zauważyć, że oczyszczanie ekstraktu na kolumnie wypełnionej Florisilem jest skuteczniejsze w usuwaniu przeszkadzających związków polarnych. Stopniowy przepływ ekstraktu przez kolumnę wypełnioną Florisilem zapewnia większą interakcję z nowymi cząsteczkami aktywnego Florisilu, niż w przypadku oczyszczania „in situ”.

## Minimalizacja fałszywie dodatnich wyników

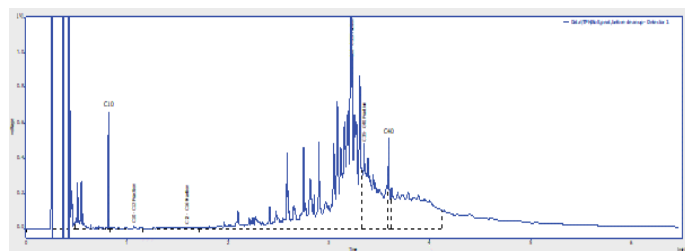
ALS w sieci swoich laboratoriów oferuje efektywniejszą metodę usuwania substancji przeszkadzających w analizie węglowodorów ropopochodnych. Aby uzyskać optymalne oczyszczenie próbek, zawierających zakłócające substancje biogenne, opracowano udoskonaloną metodę oczyszczania ekstraktu za pomocą dwóch kolumn wypełnionych Florisilem. Metoda ta wykorzystuje dwa razy więcej Florisilu, niż przewidziano w normach ISO. Rysunek 2 przedstawia sposób wykonania podwójnego oczyszczania ekstraktu w porównaniu do standardowego oczyszczania.



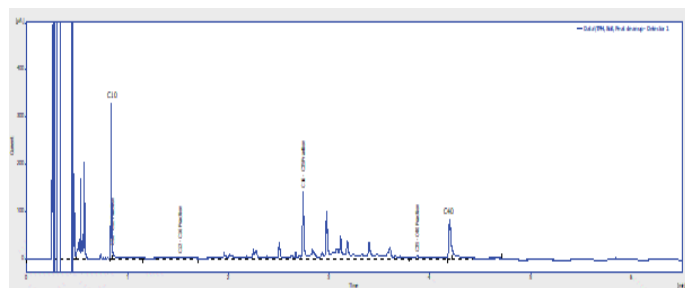
Rysunek 2: Aparatura kolumnowa i dwukolumnowa do oczyszczania ekstraktów przed oznaczeniem C10-C40 przy użyciu GC

Skuteczność oczyszczania Florisilem przedstawiają chromatogramy na Rysunkach 3 i 4. Na Rysunku 3 przedstawiono chromatogram ekstraktu torfu bez oczyszczania Florisilem przed analizą GC-FID (C10-C40: 428 mg/kg suchej próbki).

Natomiast Rysunek 4 pokazuje jak skuteczne jest oczyszczanie Florisilem (C10-C40: 33.3 mg/kg suchej masy). Porównanie to wskazuje, że aż 93% wyniku frakcji C10-C40 miało podłoże biogeniczne.



Rysunek 3: Chromatogram ekstraktu przed oczyszczeniem Florisilem (C10-C40: 428 mg/kg suchej masy).

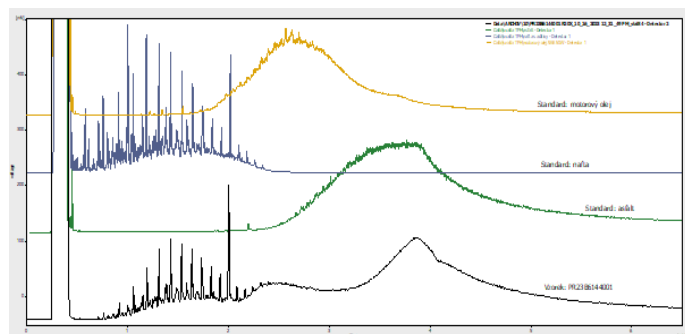


Rysunek 4: Chromatogram ekstraktu po oczyszczeniu Florisilem (C10-C40: 33,3 mg/kg suchej masy).

## Chromatogram i jakościowa ocena zanieczyszczenia ropą naftową

Dzięki wysoko wykwalifikowanej i doświadczonej kadry laboratoria ALS są zawsze gotowe do identyfikacji i określenia pochodzenia zanieczyszczeń związanych z ropą naftową, jak również udzielenia konsultacji po analizie.

Po analizie możliwe jest uzyskanie chromatogramu lub bardziej szczegółowej, jakościowej oceny zanieczyszczenia. Analiza przeprowadzana jest poprzez porównanie chromatogramu badanej próbki z biblioteką wzorców analizowanych na chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Przykładowe porównanie wyników z wzorcem (dołączanym do raportu) przedstawiono na Rysunku nr 5.



Rysunek 5: Porównanie chromatogramów w celu jakościowej oceny pochodzenia zanieczyszczenia próbki.

W celu uzyskania dodatkowych informacji, skontaktuj się z naszymi ekspertami!

