

СТАТИЧЕСКИЙ ПАРОФАЗНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ В ЛАБОРАТОРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ «НЕФТЬ - ВОДА»

Ю.С. ТОКСАРОВА

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Предложены параметры хроматографирования и парофазного анализа водорастворимых компонентов нефти. На основе данных, полученных в ходе парофазного хроматографического анализа, установлен состав летучих органических соединений водной фракции системы «нефть-вода». По реперным ароматическим углеводородам определены индексы Ковача, характеризующие подвижность на 5%-фенил-95%-диметилполисилоксановой колонке нефтяных аквабитумоидов.

Ключевые слова: газовая хроматография/Масс-спектрометрия, статический парофазный анализ, ароматические углеводороды, структурные изомеры, вода, дозатор равновесного пара, 5%-Фенил-95%-диметилполисилоксан.

Пристальное внимание к изучению органических веществ в природных водах связано с проблемами охраны и контроля окружающей среды от загрязнений. Для получения качественной и количественной информации о водорастворенном органическом веществе в последнее время широко используются хроматографические методы анализа в сочетании с различными способами пробоподготовки [1-5]. В XXI веке все большее внимания уделяется внедрению методов определения углеводородов на основе техники газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) [3]. Идентификация аналитов по библиотечным масс-спектрам, а при необходимости по индексам удерживания практически полностью исключает ошибки [6].

С целью получения опорных аналитических характеристик нефтяных аквабитумоидов как диагностической основы поисковых и экологических маркеров в условиях различного аппаратного оформления хроматографического анализа проводилось экспериментальное моделирование поведения системы «нефть – вода». В качестве объектов исследования использованы нефти, отобранные из эксплуатационных скважин нефтяных месторождений Пермского Прикамья и дистиллированная вода.

Анализ органических соединений, извлеченных водой при суточном контакте с нефтью, проводился по трем методикам: Пробоподготовка методом жидкой экстракции в хлороформ [7, 8], растворение экстракта в гексане. Условия анализа: хромато-масс-спектрометрическая система 6890N/5973N фирмы «Agilent Technologies», хроматографическая колонка HP-5MS (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Скорость газа-носителя (гелий) 1 мл/мин, давление 57,3 кПа. Программируемый нагрев от 80 °С до 250 °С, со скоростью 70 град/мин, далее изотермический на верхней границе интервала. Температура интерфейса 250 °С, температура квадруполя 150 °С, температура источника ионов 230 °С. Задержка на растворитель 5 минут, деление потока 1:10. Масс-спектр записывался по полному ионному току.

1. Автоматическая статическая газовая экстракция соединений из образца: 10 мл воды в герметично закрытых флаконы вместимостью 20 мл помещают в карусель парофазного дозатора TurboMatrix HS. Флаконы термостатировали в течение 15 минут при температуре 80 °С. Температура иглы – 90 °С, температура линии переноса – 95 °С, время введения пробы 0,15 минуты, давление ввода 200 кПа, давление в колонке 150 кПа. Условия хроматографирования см. выше. Программируемый нагрев начинали с 95 °С.
2. Условия автоматической газовой экстракции см. выше. Условия анализа: колонка DB-5MS (5%-фенил-95%-диметилполисилоксан) длиной 60 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной неподвижной фазы 1 мкм, давление в системе увеличено до 170 кПа, начальная температура инжектора повешена до 95 °С. Без задержки на растворитель. Прочие параметры сохранены.

В результате хроматографического разделения на колонке HP-5MS 30m×0,25mm×0,25µm хлороформенных аквабитумоидов (ХБА) в относительно простой матрице (ХБА получены в ходе лабораторного эксперимента «нефть-вода») не удается достичь высокой степени селективности (рис. 1). Сложная природная матрица еще больше усложняет задачу разделения смеси, а наложение масс-спектров коэлюирующихся компонентов затрудняет их идентификацию путем сравнения с библиотечными данными.

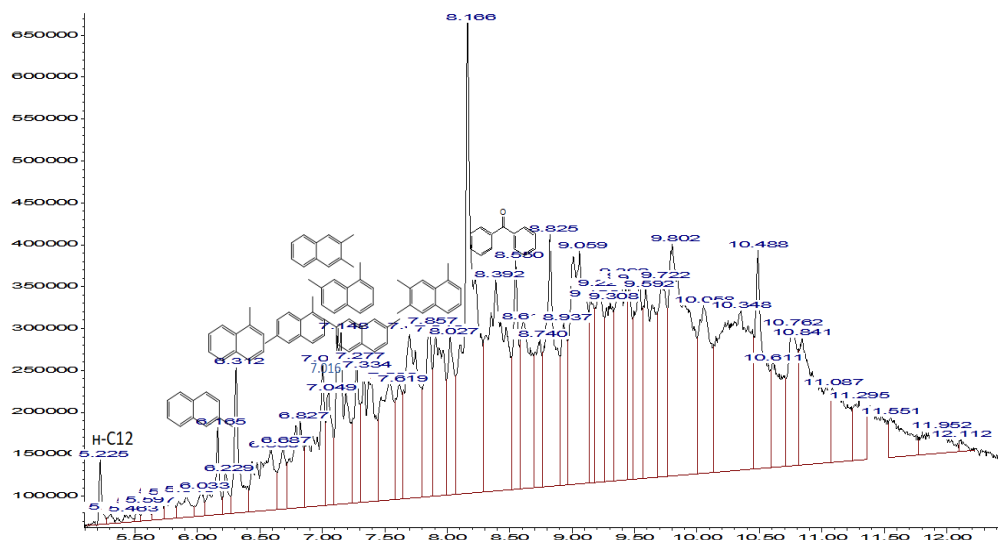


Рис. 1. Хроматограмма ХБА воды, 1 сутки контакта с нефтью, колонка HP-5MS 30m×0,25mm×0,25µm

Использование дозатора равновесного пара вместо жидкостной экстракции позволяет существенно упростить матрицу и, следовательно, упростить профиль хроматограммы анализируемой смеси, что в свою очередь приводит к получению более «чистых» масс-спектров и повышает достоверность определения каждого компонента. Тем не менее, введение образца перепадом давления с последующей разгонкой на колонке HP-5MS 30m×0,25mm×0,25µm не приводит к удовлетворительному результату (рис. 2). Это связано, по-видимому, со слишком тонким слоем неподвижной фазы.

Основной проблемой масс-спектрометрической идентификации веществ, является невозможность достоверной идентификации изомерных структур. Это связано с тем, что характер масс-спектра изомеров практически одинаков, массы молекулярных и фрагментарных ионов не зависят от пространственного расположения атомов. Поэтому качественный анализ изомеров традиционно проводят по времени удерживания [9]. Таким образом, аналитическую задачу по разделению и качественному анализу водорастворенной органики удается решить при одновременном использовании метода газовой экстракции (статического парового анализа) и хроматографического разделения на более длинной колонке с более толстым слоем 5%-фенил-95%-метилполисилоксана: DB-5MS 60 × 0,25 мм × 1 мкм (рис. 3).

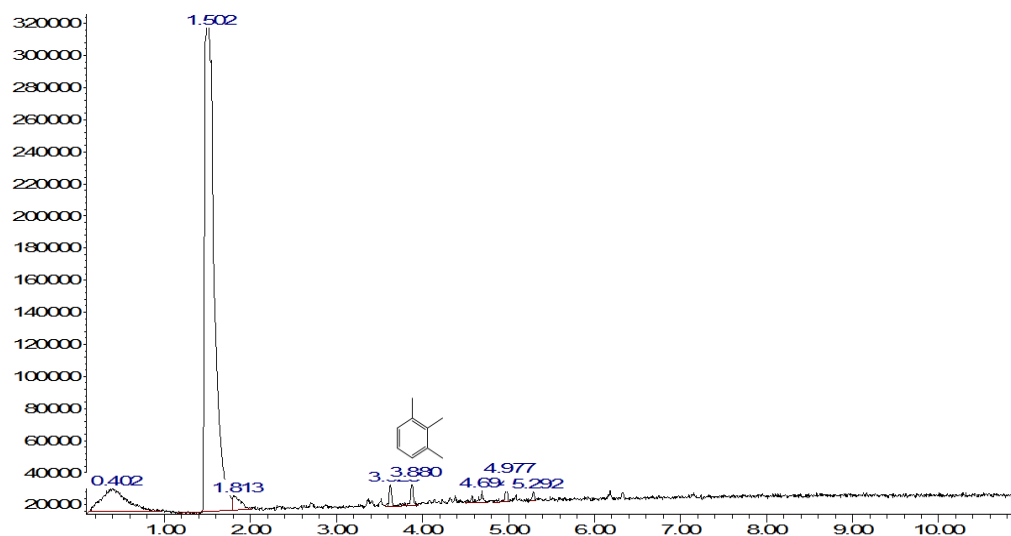


Рис. 2. Хроматограмма ЛОС воды, 1 сутки контакта с нефтью, колонка HP-5MS 30m×0,25mm×0,25µm

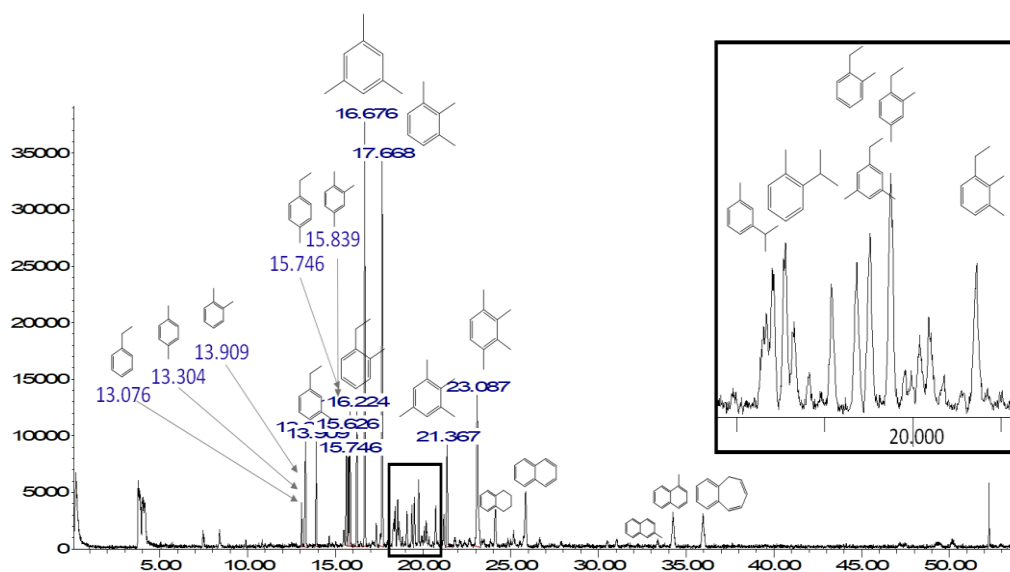


Рис. 3. Хроматограмма ЛОС воды, 1 сутки контакта с нефтью НЛ, Полазна, колонка DB-5MS 60 × 0,25 мм × 1 мкм

Так удалось разделить и идентифицировать изомеры алкилированных бензолов: хроматографические и масс-спектральные характеристики наиболее разнообразных изомерных диметилэтилбензолов приведены в порядке элюирования в таблице 1, экспериментальные данные хорошо согласуются базами данных NIST и Wiley [10, 11].

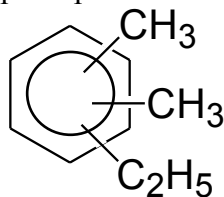
Ранее установлено что, изменение условий хроматографирования по-разному влияет на различные гомологические ряды [12]. Сообщалось также и об успешном использовании в качестве реперных гомологических структур ароматических углеводородов: бензола, нафталина, фенантрена, хризена, пирена [13]. Поэтому расчет индекса удерживания по реперным ароматическим углеводородам ($I_{аром}$) представляется в данной ситуации наиболее корректным:

$$I_{аром} = 100 \cdot \left(\frac{lg t_R(X) - lg t_R(n)}{lg t_R(n+1) - lg t_R(n)} \right) - 100 \cdot n;$$

где $t_R(X)$ – время удерживания аналита, $t_R(n)$ и $t_R(n+1)$ – времена удерживания реперных ароматических углеводородов, n – число ароматических колец. При расчете индекса удерживания соблюдается условие $t_R(n) < t_R(X) < t_R(n+1)$.

Таблица 1

Хромато-масс-спектрометрические характеристики изомерных диметилэтилбензолов



	Время удерживания	Индекс по ароматическим УВ	Индекс Ковача [10, 11]	Масс-спектр, m/z (I,%)
Бензол, 3,5-диметил-1-этил-	19.508	196.9	1065	119 (100); 134 (34,7); 120 (10,3); 91 (8,7); 105 (8,4); 77 (6,3); 117 (5,7); 65 (4,9)
Бензол, 2,4-диметил-1-этил-	19.744	198.3	1083	119 (100); 134 (29,6); 91 (11,0); 120 (9,7); 77 (5,8); 117 (5,1); 105 (4,7); 39 (4,5)
Бензол, 1,4-диметил-2-этил-	19.979	199.6	1085	119 (100); 134 (33,2); 91 (12,2); 105 (11,8); 120 (10,1); 77 (6,2); 117 (6,0); 115 (4,3)
Бензол, 1,2-диметил-4-этил-	20.081	200.1	1091	119 (100); 134 (33,3); 91 (12,4); 105 (9,4); 120 (9,0); 39 (8,4); 77 (8,2); 27 (6,5)
Бензол, 1,3-диметил-2-этил-	20.712	203.5	1097	119 (100); 134 (29,0); 91 (11,5); 120 (8,9); 39 (8,8); 77 (8,1); 105 (6,5); 27 (5,9)
Бензол, 2,3-диметил-1-этил-	20.722	203.6	1113	119 (100); 134 (32,8); 91 (13,3); 105 (11,3); 39 (9,4); 120 (9,1); 77 (9,0); 27 (7,0)

Хромато-масс-спектрометрический анализ алициклических углеводородов нефти традиционно является сложной аналитической задачей [12], однако шестидесятиметровая хроматографическая колонка со слоем 1 мкм 5%-фенил-95%-диметилполисилоксана в тандеме с парофазным дозатором позволяет успешно решать эту проблему.

Кроме успешного разделения диметилциклогексанов и диметилциклопентанов, удалось разделить изомерные диметилбензолы, изопропилметилбензолы, метилпропилбензолы, три- и тетраметилбензолы, метилнафталины.

Таким образом, применение ГХ/МС с колонкой DB-5MS 60 × 0,25 мм × 1 мкм в комплексе с парофазным дозатором TurboMatrix HS позволило получить надежные данные о молекулярном составе хлороформенного аквабитумоида представленного летучими органическими соединениями. Установлено, что при суточном контакте с нефтью без принудительного перемешивания в воду извлекаются в основном ароматические углеводороды, в меньшем количестве нафтеновые. Алифатические углеводороды не обнаружены.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мелькановицкая С.Г. Органические вещества подземных вод по данным газохроматографических исследований // Геохимия. – 1980. – № 2. – С. 272-284.
2. Витенберг А.Г. Статический парофазный газохроматографический анализ. Физико-химические основы и области применения // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 1. – С. 7-22.
3. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 855 с.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.
5. Сотников Е.Е., Загайнов В.Ф., Михайлова Р.И., Милочкин Д.А., Рыжова И.Н., Корнилов И.О. Парофазный анализ летучих органических соединений в питьевой воде методом газовой хроматографии // Гигиена и санитария. – 2014. – № 2. – С. 92-96.
6. Крылов А.И., Лопушанская Е.М., Александрова А.Г., Конопелько Л.Л. Определение полиароматических углеводородов методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (ГХ/МС/ИР) // Аналитика. – 2012. – №3. – С.6-16.
7. Одинцова Т.А. Геохимическая характеристика состава аквабитумоидов нафтидного типа // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 12 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2014. – С. 58-61.
8. Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Экоаналитическая идентификация источников органического загрязнения природных геосистем // Стратегия и процессы освоения георесурсов: сб. науч. тр. вып. 15 / ГИ УрО РАН. – Пермь, 2017. – С. 62-65.
9. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
10. Wang Z., Fingas M., Using Biomarker Compounds to Track the Source of Spilled Oil and to Monitor the Oil Weathering Process // LC GC-Magazine of separation science. – 1995. – V. 13, № 12. – P. 950-958.
11. Wang Z., Fingas M., Li K. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS. Part II // Journal of Chromatographic Science. – 1994. – V. 32, № 9. – P. 367-382. DOI: 10.1093/chromsci/32.9.367.
12. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.: ил.
13. Павловский А.А. Проявление влияния динамической модификации неполярной фазы анализаторами на их газохроматографические параметры удерживания: дис. ... канд. хим. наук; 02.00.02 / Павловский Александр Александрович. – СПб., 2016. – С. 16.

МЕХАНИКА ГОРНЫХ ПОРОД

УДК 622.831.1

DOI:10.7242/echo.2019.3.7

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭФФЕКТА КАЙЗЕРА ДЛЯ ОЦЕНКИ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД

Н.Л. БЕЛЬТЮКОВ

Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: В статье представлена перспективная концепция измерения напряжений в массиве пород на основе эффекта Кайзера. Рассмотрены основные теоретические модели, описывающие данное явление в породах, а также их следствия и фундаментальные ограничения. Выполнен обзор методов контроля напряжений, в которых используется эффект Кайзера, показаны их преимущества и недостатки.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, эффект Кайзера, напряжения, массив горных пород, механизм трещинообразования.