Мониторинг водоёмов

Нефть – основная причина экологического ущерба в Балтийском море. Содержание нефтяных углеводородов в Финском заливе находится в интервале 2.3–275 мг/л. Это значит, что в ряде случаев превышено допустимое значение 50 мг/л (СанПиН 11-102-97).

Основные источники загрязнения: нефтяные платформы и терминалы, нефтеперерабатывающие заводы, предприятия нефтехимии, электроэнергетики и других отраслей.

Известен ряд методов мониторинга содержания нефтепродуктов. Оптические методы позволяют оперативно, без пробоподготовки, измерять интегральную концентрацию углеводородов. Их недостатком является невозможность измерять парциальные концентрации отдельных углеводородов, содержащихся в нефти. И только масс-спектрометрический и хроматографический методы позволяют получить эту информацию. Причём использование масс-спектрометров позволяет получить результаты анализа быстро и с чувствительностью для углеводородов до нескольких единиц ppb. Кроме того, предлагаемые масс-спектрометры просты в эксплуатации и не требуют значительных финансовых вложений.

Для решения задач экологического мониторинга нефти в морской воде принято исследовать концентрации трех углеводородов: бензола, толуола и ксилола (БТК), источниками которых являются сырая нефть, бензин, дизельное топливо, авиационный керосин или машинные масла. Концентрация БТК составляет около 1 % от концентрации нефти в воде. Для проведения экологического мониторинга предел обнаружения масс-спектрометра должен быть лучше, чем 100 ppb.

Принцип работы

Масс-спектрометр построен на базе квадрупольного анализатора с длинной стержней 100 мм.

Масс-анализатор с источником ионов и вторично-электронным умножителем установлен в вакуумной камере. Рабочее давление в вакуумной камере при проведении анализа порядка 10-5 мм. рт. ст.
Рис. 1. Внешний вид одного из масс-спектрометров. Вывод данных – на ноутбук.

ООО «Спектральная лаборатория»
195009, Санкт-Петербург, ул. Михайлова, д. 11, Лит. С, Пом. 37-Н
Тел./ Факс: +7 812 385 14 53
http://www.spectr-lab.ru
e-mail: in@spectr-lab.ru

Способ ввода пробы – первапорация веществ, растворенных в воде, через гидрофобную мембрану. Высокополярные соединения, такие как жидкая вода, не диффундируют через мембрану, что делает силиконовую мембрану гидрофобной.

Метод ионизации – электронный удар.

Другие важные преимущества использования мембранного интерфейса: экспрессность, отсутствие предварительной пробоподготовки, низкая стоимость. Метод ионизации – электронный удар.

Программное обеспечение разработано для управления и контроля масс-спектрометра, проведения качественного анализа, проведения количественного анализа.

Пример решения задачи экологического мониторинга

Выполнен анализ проб суспензии сырой нефти сортов Urals и Siberian Light в морской воде при концентрациях 500 мг/л. Плотность нефти сортов Urals и Siberian Light - 869 г/л и 850 г/л. Анализ проб выполнялся в диапазоне масс 50–130 m/z при комнатной температуре. Диаметр пузырьков нефти составлял около 40 мкм (измерено микроскопом). БТК соединения идентифицировались по осколочным пикам: 77, 78 m/z — бензол; 91, 92 m/z — толуол и 105, 106 m/z — ксилол. Из результатов, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что масс-спектрометрический анализ относительных интенсивностей БТК позволил идентифицировать сорт сырой нефти в морской воде. В лабораторных условиях для мембранного сепараторного интерфейса был достигнут предел обнаружения молекул БТК в морской воде лучше 0.1 мг/л.

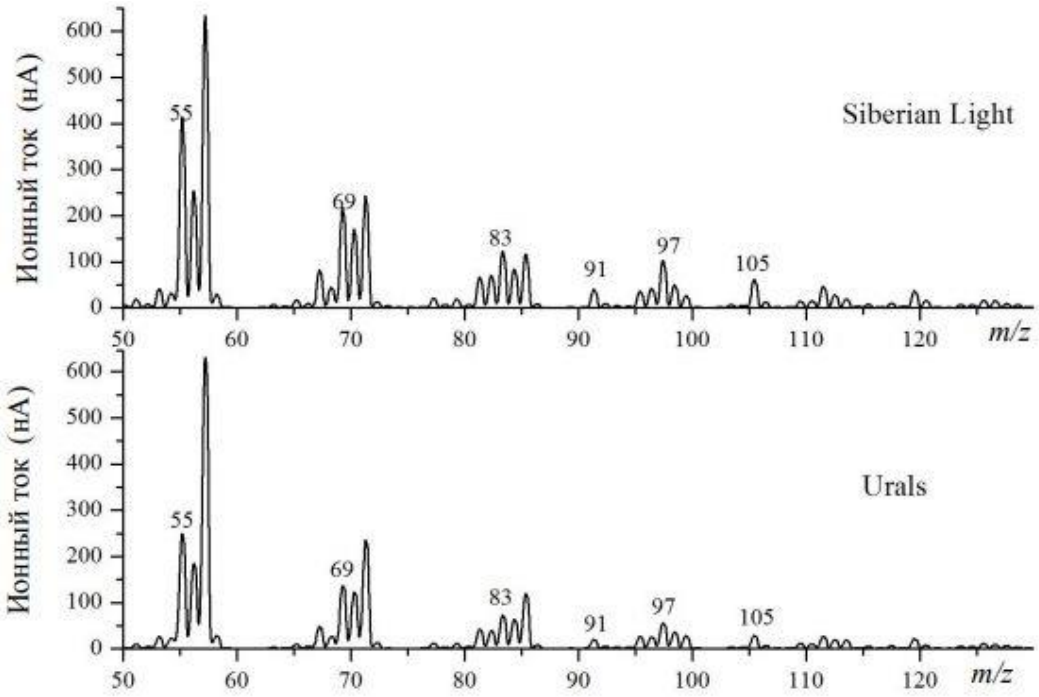

Рис. 2. Масс-спектры водной суспензии нефти типов Siberian Light и Urals

Были подготовлены калибровочные образцы: толуол (ОСЧ 22-5) диспергировали в морской воде с концентрациями 10,

ООО «Спектральная лаборатория»
195009, Санкт-Петербург, ул. Михайлова, д. 11, Лит. С, Пом. 37-Н
Тел./ Факс: +7 812 385 14 53
http://www.spectr-lab.ru
e-mail: in@spectr-lab.ru

100, 200 ppb, 1 ppm. В масс-спектрометре использовался режим детектирования ионов при помощи электронного умножителя, при этом сигнал относительно детектирования в режиме детектора Фарадея увеличивается в 1000 раз. Насыщение детектора масс-спектрометра не было зафиксировано. Время анализа для каждого образца в значительной степени зависит от времени диффузии через мембрану. Для толуола это время составляет 2– 3 с. Для менее летучих соединений требуется до 10 мин. Точное определение чувствительности масс-спектрометра с мембранным интерфейсом выполнялось при помощи измерения интенсивности ионного тока масс-спектрометра в зависимости от концентрации эмульсии толуола. Каждая точка измерений соответствует среднему значению ионного тока детектора масс-спектрометра за 0.5 с. По оси OY используется логарифмическая шкала интенсивности ионного тока детектора масс-спектрометра. По оси OX — время тренд-анализа. Измерения показывают, что в лабораторных условиях предел обнаружения ниже 1 ppb для толуола достижим с использованием мембранной системы ввода пробы в масс-спектрометр. Воспроизводимость результатов измерений, как правило, лучше 3 %.

Молекулы БТК используются для измерения концентрации суспензии сырой нефти в морской воде ввиду линейной зависимости ионного тока масс-спектрометра от концентрации молекул БТК. Для проведения измерений концентрации водной суспензии молекул БТК были получены калибровочные кривые для концентраций указанных выше соединений в диапазоне 1– 1000 ppb для бензола, 8.5–850 ppb для ксилола, 10– 1000 ppb для толуола при температуре 22 ºС. Полученные зависимости носят линейный характер в широком диапазоне концентраций 1– 1000 ppb. Отклонение от линейности может быть связано с изменениями температуры образца. Калибровочные кривые были использованы для измерения абсолютного содержания сырой нефти в морской воде.

Характеристики:

Диапазон регистрируемых массовых чисел масс-спектрометра	0-300 а.е.м
Разрешение масс-спектрометра, регистрируемое на уровне 10% высоты пика	0.5-2.5 а.е.м.

Подробнее с исследованиями состава морской воды in situ при помощи погружного масс-спектрометра можно ознакомиться в публикации:

В. В. Горбацкий, В. А. Елохин, В. И. Николаев, Т. Д. Ершов, А. Ю. Елизаров

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕННЫХ В МОРСКОЙ ВОДЕ ГАЗОВ ПРИ ПОМОЩИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С МЕМБРАННЫМ СЕПАРАТОРНЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ

http://iairas.ru/mag/2016/full1/Art10.pdf