

تدوین برنامه جدید به منظور اندازه گیری TPH خاکهای آلوده به هیدروکربنهای نفتی سنگین با استفاده از دستگاه GC-FID و GC-MS و بهینه سازی آن جهت کاهش زمان آنالیز

روانبخش شیردم، دکترای مهندسی عمران - ژئوتکنیک، استادیار مؤسسه محیط زیست
 زهره مدرس تهرانی، دکترای شیمی تجزیه، استادیار دانشکده علوم، دانشگاه الزهرا
 سمیه حاجی پور، دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه الزهرا

مقدمه

آلودگی‌های نفتی یکی از معضلات شاخص زیست محیطی است که بطور جدی متاثر از صنایع نفتی و پتروشیمی در کشورهای مختلف مطرح می‌باشند. این آلودگیها ممکن است حاصل نشت محصولات نفتی در مرحله‌ی حفاری، استخراج، ذخیره‌سازی، بارگیری، انتقال (از طریق خطوط لوله) و نهایتاً در مرحله‌ی بهره‌برداری از طریق پالایشگاه‌ها و پایانه‌های نفتی باشد. میزان کل هیدروکربنهای نفتی (TPH) یکی از شاخصهای مهم شناسایی و تعیین میزان آلودگیهای نفتی سایت‌های آلوده می‌باشد. مطالعات بسیاری در خصوص TPH خاکها صورت گرفته است [2,3,4]. اصولاً بسیاری از تحلیل‌های پایه‌ی ترکیبات نفتی نشت یافته در محیط زیست، مرتبط با آنالیزهای انجام شده با دستگاه GC می‌باشد. [1] GC-TPH به عنوان مجموع هیدروکربنهای حل شده (Resolved Hydrocarbons) و مخلوط مشتقات حل نشده (Unresolved Complex Mixtures) شناسایی شده توسط GC تعریف شده است. UCM ها همچون کوهانی است که مابین خط مبنای حلال و منحنی که معرف مبنای پیکهای مربوط به RH ها است قرار می‌گیرد [5,6,7,8,9,10]. فرآورده‌های نفتی سنگین همچون روغن موتور، رزین و آسفالت اساساً، UCM های بزرگی را بطور شاخص در کروماتوگرام خود نشان می‌دهند که ممکن است بیش از ۵۰ درصد سطح کل کروماتوگرام GC را شامل شوند [6]. هدف اصلی از اجرای تحقیق حاضر، نخست تدوین و بهینه سازی برنامه‌ای بود تا توانایی اندازه گیری TPH خاکهای آلوده به ترکیبات سنگین را که از پایلوت حذف آلودگیهای نفتی خاکهای پالایشگاه تهران نمونه برداری شده بودند داشته باشد، و در گام دوم با توجه به وجود هیدروکربنهای سنگین در خاکهای مورد نظر، بهینه سازی برنامه مذکور به گونه‌ای تبیین شود تا شناسایی و جداسازی همزمان UCM ها، آلیفاتیکها و PAH ها در کوتاهترین زمان ممکن محقق گردد.

مواد و روشها:

استاندارد آلیفاتیک ($n-C_{14}$ _ $n-C_{33}$) و ۱۵ PAHs، از شرکت سیگما و دی کلرومتان، انیدرید سدیم سولفات و پشم شیشه نیز از شرکت مرک خریداری گردید. تجهیزات مورد استفاده عبارتند از:

- دستگاه GC مدل HP 5890 مجهز به آشکار ساز FID، جهت جداسازی UCMs، آلیفاتیکها و PAHs
 - دستگاه GC مدل HP 5890 مجهز به آشکار ساز MS، جهت جداسازی و تأیید، آلیفاتیکها و PAHs
 - استخراجر اولتراسونیک با حداکثر توان خروجی 700W، جهت استخراج آلودگیهای نفتی از خاک
- نمونه‌های خاک آلوده به نفت از منطقه جنوب شرقی پالایشگاه تهران جمع‌آوری شده و به آزمایشگاه منتقل شد. نمونه‌ها در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و سپس با الک ۲ میلی متری الک و هموژن شد.

در مرحله استخراج ترکیبات نفتی از خاک، ۵ گرم نمونه خاک آلوده را درون بشر می ریزیم. سپس، با اولتراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه با حلال دی کلرو متان استخراج می کنیم. نمونه های استخراج شده را با قیف محتوی پشم شیشه که سطح آن را با سدیم سولفات پوشانده، صاف کرده و سپس با استفاده از گاز نیتروژن آنرا تغلیظ می نماییم. در راستای بهینه سازی روش آنالیز TPH با دستگاه GC-FID، درگام نخست، کلیه برنامه های دمایی-دستگاهی موجود بویژه برنامه های مندرج در روشهای EPA [11,12,13] و ROPME [7] و دیگر برنامه های که پیش از این، توسط محققین در مطالعات مشابه مورد استفاده قرار گرفته بود [14,15,16,17,18]، جهت بررسیهای لازم به اجرا در آمده و سپس با توجه به معایب هر یک از آنها و نتایج بدست آمده، برنامه جدید بهینه شده تبیین گردید.

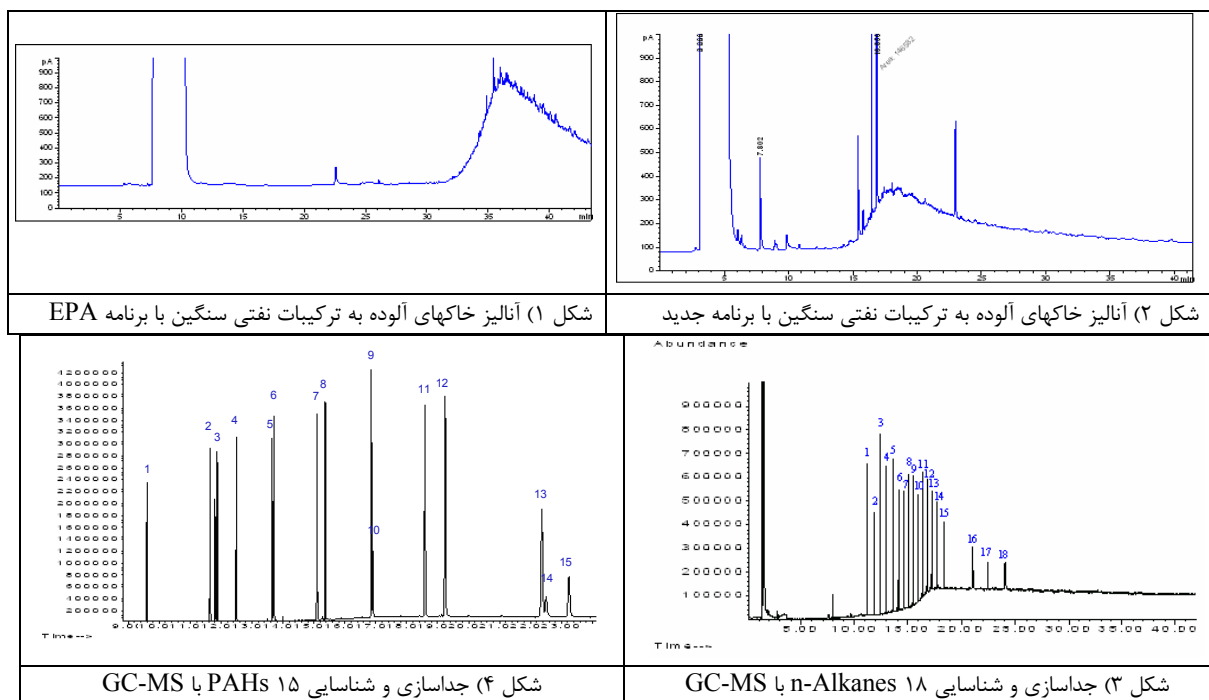
نتایج و بحث:

اشکالات اساسی که عمدتاً در برنامه های اجرا شده مطرح بوده عبارت است از الف) استفاده از گرادیان دمایی ملایم که مدت زمان آنالیز را افزایش می دهد، ب) عدم پیش بینی زمان ماندگاری و یا پیش بینی زمان ماندگاری ناچیز در دمای حداکثر آن که موجب می شود تا خروج UCM ها از ستون بطور کامل انجام نشود و کوهان مربوطه به شکلی ناقص مطرح گردد، ج) وجود اختلاف دمای آشکارساز و دمای انژکتور که باعث می شود ترکیبات، در ابتدا بخار شوند ولی وقتی وارد دتکتور می شوند، چون دمای دتکتور کم است، مقداری از نمونه مایع شود و نتایج اندازه گیری TPH را کاملاً مختل نماید، د) عدم پیش بینی دمای حداکثر مناسب برای آن جهت خروج هیدروکربنهای نفتی سنگین با نقطه جوش بالا (ه) به کارگیری Split Ratio نامناسب که نتایج آنالیز را مختل خواهد نمود.

شایان توجه است که مطابق برنامه EPA، اگر چه خروج n-Alkanes و PAHs از ستون به خوبی انجام می شود ولی خروج کوهان UCMS از ستون به طور کامل تحقق نمی یابد. از آنجائیکه UCMS، بخش مهمی از آلودگیهای نفتی خاکهای پالایشگاه را به خود تخصیص می دهند استفاده از این برنامه، ممکن است باعث خطا در اندازه گیری TPH ها گردد (شکل ۱). همچنین، برنامه ROPME به لحاظ استفاده از گرادیان دمایی ملایم باعث طولانی شدن زمان آنالیز گردید. لذا، با در نظر گرفتن کلیه ملاحظات بالا و انجام آنالیزهای متعدد، برنامه جدید پیشنهادی بهینه می گردد که کروماتوگرام مربوطه در شکل ۲ ارائه شده است.

اعتباردهی برنامه جدید، در ۲ مرحله مستقل انجام گردید. نخست جداسازی، شناسایی و تعیین زمان بازداری ۱۸ استاندارد آلیفاتیک و ۱۵ استاندارد PAHs با استفاده از GC-FID و سپس، در مرحله دوم جداسازی، شناسایی و تأیید ترکیبات ذکر شده با GC-MS اجرا گردید (شکل ۳،۴). برای تهیه منحنی کالیبراسیون، ۳۳ ترکیب مذکور در ۴ غلظت مختلف به دو دستگاه تزریق شده و با برنامه پیشنهادی مورد آنالیز قرار گرفتند. در این آنالیز، تمامی ۳۳ ترکیب ذکر شده در زمانهای بازداری مشخص از ستون خارج شدند و ۳۳ منحنی کالیبراسیون با دقت بالا ترسیم گردید.

نتیجه گیری: با هدف اندازه گیری TPH، مدت زمان اجرای برنامه پیشنهادی برای تشخیص همزمان n-Alkanes و PAHs و همچنین UCMS تا ۴۱،۵ دقیقه کاهش داده شد که این امر می تواند در پروژه پایشهای زیست محیطی و همچنین در اجرای پایلوتهای حذف آلودگیهای نفتی، افزایش سرعت آنالیز نمونه های خاک را بدنبال داشته باشد. بدیهی است کاهش زمان اجرای آنالیزها تأثیر مستقیم بر هزینه های تمام شده پروژه ها و پژوهشها خواهد داشت.



References

- [1] Bull, Korean, Ho-Sang Shin and Oh-Seung Kwon., (2000), The simultaneous Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, o,m,p-Xylenes and Total Petroleum hydrocarbons in soil by GC-FID after Ultra-Sonication, *Chem. Soc.*, **21**, 211101-1105.
- [2] R. Shirdam, N. Mehrdadi, A. Khakpourm, (2006), aliphatics and PAHs remediation of Tehran Oil Refinery's oil-contaminated soils using biosurfactant in Laboratory-scale. 14th National & 2nd International Conference of Biology, Tehran, Iran, August 2006.
- [3] R. Shirdam, , A. Farahani, F. Khajavi, P. Baghai, (2007), The comparison of silica gel and alumina sorbents for separation PAHs and PCBs using fractionation chromatography, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **26** (2) 27-33.
- [4] R. Shirdam, A. Daryabeigi Zand, G. Nabibidhendi, N. Mehrdadi. Removal of total petroleum hydrocarbons (TPHs) from oil-polluted soil in Iran. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, vol 28, 2008.
- [5] Characterizing Risked Posed by Petroleum Contaminated Sites: (2002), Implementation of the MADEP VPH/EPH approach, commonwealth of Massachusetts.
- [6] Zhendi Wang, K. Li, M. Fingas, L. Sigouin, L. Me'nard. (2002), Characterization and source identification of hydrocarbons in water samples using multiple analytical techniques, *Journal of Chromatography A*, **971**, 173-184.
- [7] Manual of Oceanographic Observations and Pollutant Analyses Methods (MOOPAM) (1999), Regional Organization for the Protection of the Marine Environment, Third Edition, KUWAIT.
- [8] MADEP, Characterizing Risks Posed by Petroleum-Contaminated Sites: Implementation of MADEP VPH/EPH Approach, (1997), public comment draft, Commonwealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, Department of Environmental Protection, One Winter Street, Boston, Massachusetts 02108; 617-292-5500.
- [9] Massachusetts' VPH/EPH approach, (1998), Underground Tank Technology Update, **12**(6), 6-8.
- [10] Characterizing Risked Posed by Petroleum Contaminated Sites: Implementation of the MADEP VPH/EPH approach, commonwealth of Massachusetts, (2002).
- [11] USEPA "SW-846 Test Methods for Evaluating Solid Waste", 3rd Edition; Methods 8000, 8100, 3510, 3520, 3540, and 3550.
- [12] Method OA-2: (1990), Extractable Petroleum in Products; University Hygienic Laboratory, Iowa City, Iowa.

- [13] "Method for Determination of Extractable Petroleum Hydrocarbons (EPH) in Soil and Water", (1990), prepared for Total Petroleum Hydrocarbons Method Committee by Midwest Research Institute.
- [14] U.S. EPA. Method 8015. Nonhalogenated volatile organics. In: U.S. EPA SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods.
- [15] U.S. EPA. Method 8100. Polynuclear aromatic hydrocarbons. In: U.S. EPA SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods.
- [16] Hoplinton, MA. Pittsburgh, PA. Extraction of petroleum hydrocarbon contaminants (Diesel and waste oil) in soils by Accelerated Solvent Extraction (ASE), Dionex Iso9001.
- [17] Eija Saari, Paav Peramaki, Jorma Jalonen. (2007). Effect of sample matrix on the determination of total petroleum hydrocarbons (TPH) in soil by gas chromatography-flame ionization detection. *Microchemical Journal*, **87**, 113-118.
- [18] M.R.Trejo-Herandez, A.Ortiz, A.L.Okoh, D.M., (2007), Biodegradation of heavy crude oil Maya using