

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.544.3

**СОРБЦИЯ НЕФТЯНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО
МОНОЛИТА И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ
ГХ/ГХ/МС**

**Екатерина Сергеевна Маркова¹, Андрей Владимирович Пирогов²,
Алёна Алексеевна Садовникова³, Михаил Васильевич Попик⁴,
Олег Алексеевич Шпигун⁵**

¹⁻⁵Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

Автор, ответственный за переписку: Екатерина Сергеевна Маркова,
kate.s.markova@yandex.ru

Аннотация. Проведена сорбция углеводородов-маркеров нефтяных загрязнений (алканов, циклоалканов, аренов) с помощью монолита на основе вспененного графита. Материал запатентован химиками-технологами Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова. Показана возможность качественного и количественного определения поглощенных соединений методом ГХ/ГХ/МС с системой термодесорбции.

Ключевые слова: монолитный сорбент, двумерная газовая хроматография, термодесорбция, нефть

Благодарности. Авторы выражают благодарность и глубокую признательность заведующему кафедрой химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук Виктору Васильевичу Авдееву за предоставленные образцы углеродного сорбента, Леониду Андреевичу Куликову, науч. сотр. кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за научное консультирование и студенту химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Александру Александровичу Лагутину за оказанную помощь при сборе данных для настоящей статьи.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90073).

Для цитирования: Маркова Е.С., Пирогов А.В., Садовникова А.А., Попик М.В., Шпигун О.А. Сорбция нефтяных веществ на поверхности углеродного монолита и последующее их определение методом ГХ/ГХ/МС // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 2. С. 125–131.

ORIGINAL ARTICLE

**ADSORPTION OF OIL SUBSTANCES BY CARBON MONOLITH
AND THEIR SUBSEQUENT DETERMINATION BY GC/GC/MS**

**Ekaterina S. Markova¹, Андрей V. Pirogov², Алёна A. Sadovnikova³,
Mikhail V. Popik⁴, Oleg A. Shpigun⁵**

¹⁻⁵ M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

Corresponding author: Ekaterina S. Markova, kate.s.markova@yandex.ru

Abstract. Monolith based on exfoliated graphite was used for sorption of hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, arenes) as markers of oil pollution. This material is patented by technicians from the Chemistry Department of Lomonosov MSU. The possibility of qualitative and quantitative determination of absorbed compounds by GC/GC/MS with a thermal desorption system is presented.

Keywords: monolithic sorbent, two-dimensional gas chromatography, thermal desorption, oil

Acknowledgements. The authors express their gratitude and deep appreciation to the head of the Department of Chemical Technology and New Materials of the Chemical Faculty of Lomonosov Moscow State University, Doctor of Chemical Sciences Viktor Vasilyevich Avdeev for the samples of carbon sorbent provided, scientific. Associate Professor of the Department of Petroleum Chemistry and Organic Catalysis of the Chemical Faculty of Lomonosov Moscow State University Leonid Andreevich Kulikov for scientific advice and Alexander Alexandrovich Lagutin, a student of the Chemical Faculty of Lomonosov Moscow State University, for his assistance in collecting data for this article.

Financial Support. The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project No. 20-33-90073).

For citation: Markova E.S., Pirogov A.V., Sadovnikova A.A., Popik M.V., Shpigun O.A. Adsorption of Oil Substances by Carbon Monolith and their Subsequent Determination by GC/GC/MS // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 2. P. 125–131.

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами встречается не только в районах нефтедобычи, но и в местах аварий на трубопроводах различного назначения [1]. Такое явление наносит значительный ущерб окружающей среде и человеку. При нефтяных разливах нарушается нормальное функционирование почвенной экосистемы: ухудшается плодородие, меняется направленность окислительно-восстановительных процессов, теряется способность впитывать и удерживать влагу, поэтому идентификация источника загрязнения представляется очень важной задачей [2].

При проведении исследований на наличие нефтяного загрязнения выясняют общее содержание углеводородов, наличие *n*-алканов с C₈ по C₄₀ [3], алкилируемых C₃–C₅-бензолов [4], ПАУ (бенз(а)пирена и его гомологов [5]) и других маркерных соединений. Хроматограмма пробы, содержащей следы нефтяного происхождения, должна иметь специфическую форму колокола по *n*-алканам [6]. При попадании на почву или в воду состав нефтяного углеводородного субстрата изменяется [7]. К числу нефтяных маркеров в случае «старого» загрязнения относятся *изо*-алканы C₁₀–C₂₂, *n*- и *изо*-алкены C₅–C₂₀, алкилциклопентаны и алкилциклогексаны [8, 9].

Один из способов идентификации нефтяных маркеров заключается в использовании их пас-

сивной сорбции из объектов окружающей среды с помощью специального материала [10]. Основные требования к этому сорбенту следующие: поглощение углеводородов в широком диапазоне, максимально широкий интервал значений рабочей температуры (для достижения полной десорбции накопленных тяжелых соединений), возможность использования во всех предполагаемых средах поиска нефтяных маркеров (воздух, вода, почва, донные и иловые отложения). На данный момент не существует универсального сорбента, однако ученые МГУ запатентовали новый монокристаллический материал на основе вспененного графита [11], который потенциально пригоден для решения подобных задач.

Цель настоящей работы состояла в определении углеводородов-маркеров нефтяных загрязнений путем сорбции этих соединений на углеродный монокристаллический материал и последующем их определении методом ТД/ГХ/ГХ/МС.

Экспериментальная часть

Приборы и материалы

В работе использовали следующие реактивы: *n*-гексан (> 95%, «Panreac», Испания), *n*-додекан (≥ 99%, «Sigma Aldrich», США).

Для приготовления растворов применяли механические одноканальные дозаторы разных объемов: 10–100 мкл, 100–1000 мкл и 1–5 мл

(«Biohit», Финляндия). Ультразвуковую гомогенизацию смесей проводили в ультразвуковой ванне «УЗВ» (ПКФ «Сапфир», Россия).

Двумерную хроматограмму получали с помощью системы Pegasus «GC-HRT 4D» («Leco», США). Прибор включает в себя газовый хроматограф «Agilent 7890A» с вторичной печью, разделителем потоков и пламенно-ионизационным детектором, а также двухстадийный криомодулятор и времяпролетный масс-анализатор «Leco Pegasus 4D» («Leco», США). Для разделения использовали полярную колонку «Rxi-17Sil» (0,25 мм × 0,25 мкм × 30 м) и неполярную колонку «Rxi-5Sil» (0,10 мм × 0,10 мкм × 1,7 м). Обработку результатов анализа проводили с помощью программного обеспечения ChromaTOF («Leco», США).

Для оценки полноты десорбции соединений с сорбента и воспроизводимости получаемых результатов применяли хроматографическую систему «GCMS-QP2010 Ultra», снабженную двухканальным турбомолекулярным насосом, термостатом колонок, квадрупольным масс-селективным детектором и термодесорбером «TD-20» («Shimadzu», Япония). Для разделения соединений использовали капиллярную колонку «HP-5MS» (0,25 мм × 0,25 мкм × 30 м). Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения GCMS-Solution на русском языке («Shimadzu», Япония). Для фиксации сорбентов в трубке термодесорбера использовали промытую стекловату («PanReac», Испания) с содержанием хлоридов не более 0,01%.

Очистку образцов сорбентов перед каждым анализом проводили с помощью муфельной печи «СНОЛ-6/10» («ВНИИЭТО», Россия).

Условия ГХ/ГХ/МС-анализа

Для установления строения и состава нефтяных маркёров углеродный сорбент ($m = 0,13$ г) поместили в стеклянную пробирку со шлифом, содержащую 5 мл сырой нефти. Монолит подвесили на высоте 30 см на 30 мин, плотно закрыв сосуд притертой пробкой. По истечении времени сорбент извлекли из пробирки и проанализировали методом двумерной газовой хроматографии.

Условия термодесорбции: время нагрева образца 5 мин, температура нагрева образца 320 °С, температура криоловушки во время сорбции соединений 10 °С, температура десорбции 320 °С, время десорбции 3 мин, температура переходной линии 280 °С.

Условия ГХ/ГХ/МС: ввод пробы с делением потока 1:500, газ-носитель – гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин. Температурный режим первой печи: 40 °С (2 мин), с 40 до 320 °С со скоростью 3 °С/мин, 320 °С (5 мин). Температура второй печи и модулятора поддерживается соответственно на 6 и 21 °С выше, чем температура первой печи. Температура ионного источника 280 °С.

Оценка полноты десорбции соединений с сорбента

Для определения степени извлечения веществ с углеродного монолита на образец сорбента нанесли 1 каплю раствора *n*-додекана в гексане с концентрацией 100 мкг/мл, поместили в термодесорбер и сняли подряд несколько хроматограмм для одного и того же сорбента, не нанося дополнительные порции раствора декана. Идентификацию продолжали до полного исчезновения пика соединения, когда утроенное значение уровня шума превысило высоту пика.

Условия термодесорбции: скорость потока продувочного газа 150 мл/мин, время десорбции соединений с сорбента 30 мин, температура криоловушки во время сорбции соединений 10 °С, температура десорбции 320 °С, время десорбции вещества с криоловушки 5 мин, температура переходной линии 290 °С.

Условия ГХ/МС: ввод пробы с делением потока 1:100, газ-носитель – гелий, скорость потока через колонку 1 мл/мин. Температурный градиент: 30 °С (5 мин), с 30 до 180 °С со скоростью 3 °С/мин, со 180 до 320 °С со скоростью 15 °С/мин, 320 °С (5 мин). Температура ионного источника 230 °С.

Воспроизводимость результатов

Для оценки близости получаемых результатов провели 3 опыта с нанесением 1 капли раствора *n*-додекана в гексане с концентрацией 100 мкг/мл на углеродный монолит в идентичных условиях, но с разными образцами сорбентов.

Перед проведением каждого анализа образец сорбента для очистки выдерживали 4 ч при температуре 400 °С в муфельной печи. Стекловату, используемую для фиксации монолита в трубке термодесорбера, также термически обрабатывали при той же температуре.

Обсуждение результатов

Определение геохимических маркёров

Каждая залежь углеводородов характеризуется определенным набором маркёрных соеди-

нений. Поскольку нефть содержит очень много веществ, достичь полного разделения методом одномерной хроматографии не представляется возможным. Для изучения возможностей углеродного монолита использовали нефть с полигона «Ягодное» в целях установления ее углеводородного состава. На полученной двумерной хроматограмме (рис. 1) можно выделить области, которые соответствуют определенным классам соединений, а именно: алканам от C_8 до C_{16} , циклоалканам (алкилциклопентанам и циклогексанам), моно- (от C_3H_7-Ph до $C_7H_{15}-Ph$), би- (нафталин и метилнафталины) и полиароматическим соединениям (флуорен, аценафтен). Более тяжелые углеводороды невозможно идентифицировать с помощью исследуемого сорбента, поскольку такие соединения не десорбируются с поверхности материала. Однако высококипящие углеводороды хуже проникают в верхние слои почвы, и их поглощение методом пассивной сорбции проблематично.

Изучение полноты десорбции

Определение степени извлечения веществ с сорбента проводили на примере *n*-додекана.

Для полного исчезновения пика соединения потребовалось провести восемь последовательных анализов (рис. 2). В каждом случае определяли площадь пика (табл. 1). Для оценки полноты десорбции или выхода *n*-додекана все значения площадей просуммировали и каждое из этих значений поделили на полученную сумму. Таким образом, при первом запуске анализа количественно извлекается 67% от всей массы алкана, при повторном анализе того же образца сорбента десорбируется еще 10% додекана и т.д. Несмотря на неполноту десорбции соединений с поверхности материала, значение степени извлечения за одну хроматограмму считается достаточным для проведения количественного анализа маркёров в объектах окружающей среды.

Оценка воспроизводимости

Исследование близости получаемых результатов проводили на примере *n*-додекана (рис. 3). В результате были получены хроматографические пики, площадь которых воспроизводится с относительным стандартным отклонением не более 5% (табл. 2), что лежит

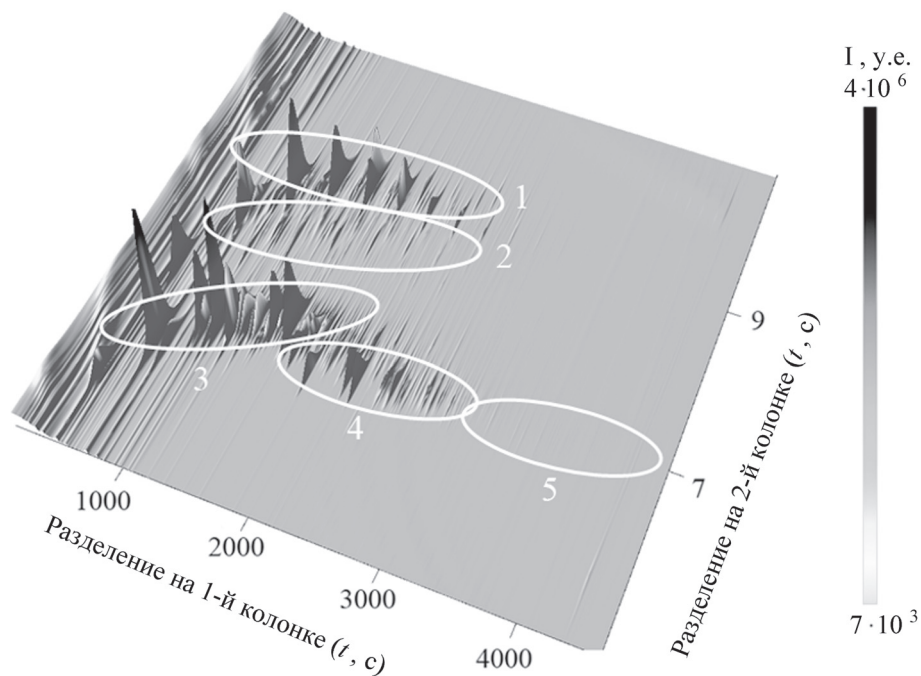


Рис. 1. Двумерная хроматограмма углеродного сорбента, выдержанного над сырой нефтью в закрытой стеклянной емкости. Выделенные области с хроматографическими пиками соответствуют следующим классам соединений: 1 – алканы, 2 – циклоалканы, 3 – алкилбензолы, 4 – биароматические углеводороды, 5 – ПАУ

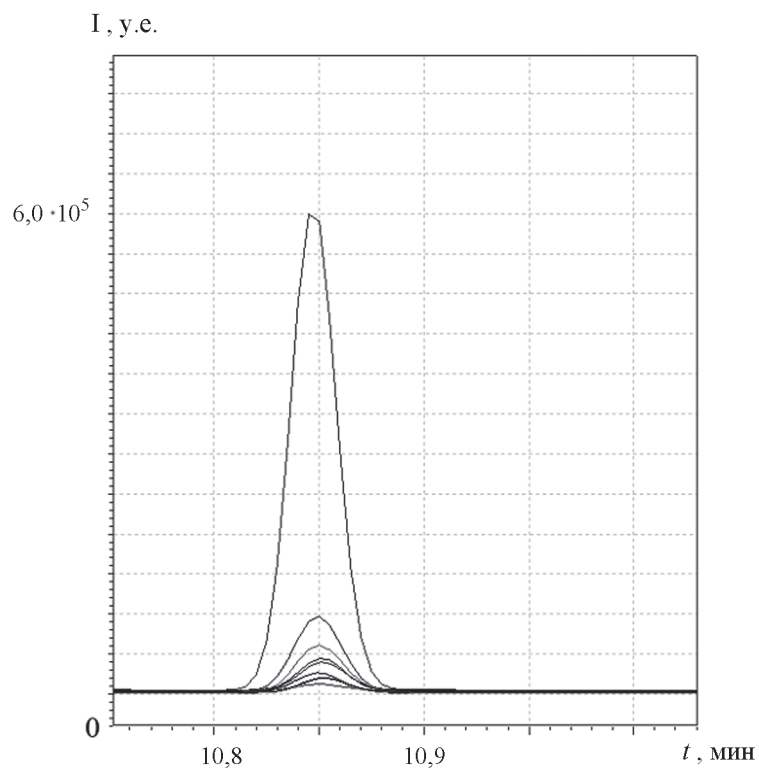


Рис. 2. Хроматограммы растворов *n*-додекана, растворенного в гексане, полученные при повторных запусках одно и того же образца сорбента

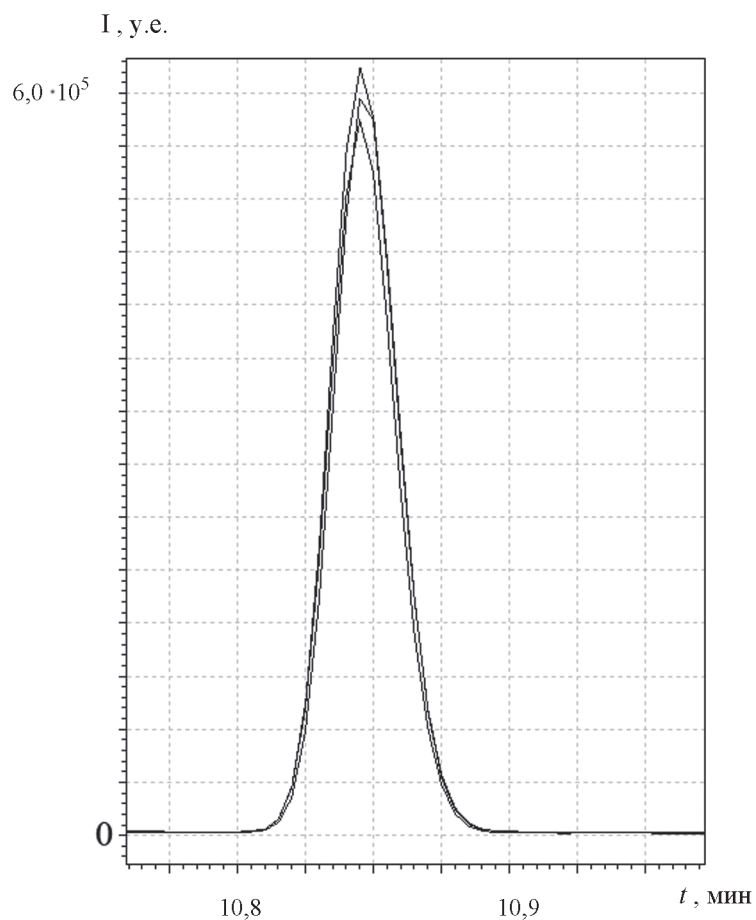


Рис. 3. Хроматограммы *n*-додекана, полученные в ходе параллельных опытов с различными образцами углеродного сорбента

Т а б л и ц а 1

Значения площадей пиков додекана на последовательно полученных хроматограммах

Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Площадь пика ($\times 10^5$), у.е.	8,1	1,3	0,70	0,67	0,58	0,37	0,34	0,12	12,2
Выход додекана, %	67	10	6	6	5	3	2	1	100

Т а б л и ц а 2

Расчет значений воспроизводимости площадей хроматографических пиков и времени удерживания

Номер анализа	1	2	3
Площадь пика, у.е.	$8,11 \times 10^5$	$8,49 \times 10^5$	$7,70 \times 10^5$
Воспроизводимость по площади (s_r), %	4,88		
Время удерживания, мин	10,842	10,840	10,839
Воспроизводимость по времени (s_r), %	0,01		

в пределах хроматографической погрешности измерений.

Заключение

Установлено, что новый сорбент потенциально пригоден для поиска источников нефтяных загрязнений. С его помощью можно определять *n*-алканы и их изомеры, циклоалканы, а также моноароматические углеводороды. Однако

высококипящие ПАУ и ЛОС от C_{17} и выше не десорбируются с материала, поэтому не могут быть хроматографически зарегистрированы. Количественный анализ нефтяных маркеров также возможен, поскольку площадь их хроматографических пиков воспроизводится с относительным стандартным отклонением не более 5%. Но следует учитывать неполное извлечение аналитов с поверхности сорбента (~70%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шигапов А.М. Биоремедиация нефтезагрязненных почв органическими компонентами отходов лесозаготовительной промышленности (на примере дерново-подзолистых почв Уральского федерального округа). Дис. ... канд. биол. наук. Екатеринбург, 2016. 252 с.
2. Зиннатшина Л.В. Экологическая оценка влияния натуральных сорбентов на эффективность биоремедиации нефтезагрязнённой серой лесной почвы. Дис. ... канд. биол. наук. Пущино, 2019. 161 с.
3. Хай В.В., Серебренникова О.В. Состав насыщенных углеводородов битумов северной Хакасии // Известия Томского политехнического университета. 2012. Т. 321. № 3. С. 121–125.
4. Wang Z., Stout S.A. Oil Spill Environmental Forensics: Fingerprinting and Source Identification. Cambridge, 2006. 620 p.
5. Petrisor I.G. Environmental Forensics Fundamentals: A Practical Guide. Boca Raton: CRC Press, 2014. 445 p.
6. Хай В.В. Особенности состава углеводородов в связи с генезисом нефтей и битумов в кристаллических породах на шельфе Вьетнама и севере Хакасии. Дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2012. 142 с.
7. Бачурин Б.А., Костарев С.М. Современные геохимические технологии идентификации источников нефтяного загрязнения гидросферы // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. 2017. № 11. С. 45–50.
8. Одинцова Т.А., Бачурин Б.А., Костарев С.М. Геохимические маркеры идентификации аквабитумоидов нафтидного типа // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2015. Т. 17. № 5. С. 293–297.
9. Костарев С.М., Бачурин Б.А., Одинцова Т.А. Методические проблемы оценки нефтяного загрязнения подземных вод // Нефтепромышленное дело. 2016. № 12. С. 52–56.
10. Krol S., Zabiegala B., Namiesnik J. Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation // Trends Anal. Chem. 2010. Vol. 29. N 9. P. 1101.

11. Авдеев В.В., Савченко Д.В., Афанасов И.М., Свиридов А.А., Сорокина Н.Е., Матвеев А.Т., Селезнев А.Н., Годунов И.А., Ионов С.Г. Способ получения электронагревательного элемента и электронагревательный элемент. Пат. РФ № 2387106. Заявка 2009106484/09 от 26.02.2009, опубл. 20.04.2010.

Сведения об авторах

Маркова Екатерина Сергеевна – аспирант, мл. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, kate.s.markova@yandex.ru;

Пирогов Андрей Владимирович – вед. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор, докт. хим. наук, pirogov@analyt.chem.msu.ru;

Садовникова Алёна Алексеевна – студентка химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ale4532@mail.ru;

Попик Михаил Васильевич – вед. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук, popik@phys.chem.msu.ru;

Шпигун Олег Алексеевич – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, чл.-корр. РАН, докт. хим. наук, shpiguno@yandex.ru

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 26.09.2021;
одобрена после рецензирования 12.10.2021;
принята к публикации 14.11.2021.