

03;15

Масс-спектрометр с мембранным интерфейсом для мониторинга концентрации нефти в морской воде

© В.В. Горбачкий¹, В.А. Елохин², В.И. Николаев², Т.Д. Ершов²,
А.Ю. Елизаров³

¹ Крыловский государственный научный центр, Санкт-Петербург

² АО „Научные приборы“, Санкт-Петербург

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

E-mail: a.elizarov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 ноября 2015 г.

Погружной масс-спектрометр с мембранным интерфейсом был использован для обнаружения и измерения концентрации нефти в морской воде путем измерения концентрации трех углеводородов: бензола, толуола и ксилола — в районе специализированного морского нефтеналивного порта „Приморск“ в Финском заливе в режиме *in situ*. Полученные масс-спектры продемонстрировали возможность проводить измерения концентрации нефти в морской воде и определять сорт нефтепродуктов. Показано, что использование масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом позволяет проводить измерения концентрации углеводородов с высокой точностью, которая в настоящее время не поддерживается в коммерчески доступных мониторах.

В работе использовался погружной масс-спектрометр с мембранным сепараторным интерфейсом (ПМСМСИ) для мониторинга в режиме *in situ* разливов нефти в районе нефтеналивного терминала. Предельно допустимая концентрация нефти в морской воде в Российской Федерации составляет 0.1 mg/l. Для решения задач экологического мониторинга нефти в морской воде, как правило, исследуются концентрации трех углеводородов: бензола, толуола и ксилола (БТК), источником которых являются сырая нефть, бензин, дизельное топливо, авиационный керосин или машинные масла (см., например, [1]). Концентрация молекул БТК составляет 1% от концентрации нефти в воде [2]. Таким образом, для проведения экологического мониторинга чувствительность масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом должна быть лучше, чем 100 ppb [3]. В работе [4] была достигнута чувстви-

тельность для толуола при помощи масс-спектрометрического комплекса с мембранным сепараторным интерфейсом 1 ppb при использовании квадрупольного масс-спектрометра и 100 pptg при использовании масс-спектрометра типа ионной ловушки.

В настоящее время для мониторинга нефти в морской воде используются следующие мониторы: инфракрасные спектрометры, ультрафиолетовые рефрактометры, ультрафиолетовые флуориметры, газовые и жидкостные хроматографы. Из всех методов, перечисленных выше, только методы хроматографии позволяют измерять в морской воде парциальные концентрации различных углеводородов. Однако эти методы требуют квалифицированного персонала и длительной и дорогостоящей пробоподготовки. Оптические методы позволяют оперативно, без пробоподготовки, измерять интегральную концентрацию углеводородов. Существенным недостатком этих методов является отсутствие возможности измерять парциальные концентрации отдельных углеводородов, содержащихся в нефти, что не позволяет идентифицировать, например, различные сорта нефти и нефтепродуктов.

Задача данной работы — показать возможность использования погружного портативного масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом для мониторинга концентрации молекул БТК.

От перечисленных выше недостатков хроматографических и оптических методов мониторинга загрязнений углеводородами морской воды свободны методы анализа, основанные на использовании ПМСМСИ, когда не требуется пробоподготовка. Мембрана устанавливается между образцом и источником ионов масс-спектрометра. Принцип действия мембранного сепараторного интерфейса основан на разделении при помощи первапорации (поглощение, диффузия и испарение) через силиконовую мембрану химических соединений из водного раствора или в случае нефти, которая практически нерастворима в воде, из водной эмульсии. Такой метод может увеличивать относительную концентрацию растворенных веществ до тысячи раз [5]. Квадрупольный масс-спектрометр PrismaPlus™ (Pfeiffer Vacuum) установлен в погружном модуле цилиндрической формы. В модуле смонтированы в единый блок вакуумная камера масс-спектрометра и система вакуумной откачки, состоящая из турбомолекулярного и мембранного насосов. В этом же погружном модуле расположена система автономного питания масс-спектрометра, обеспечивающая автономную работу масс-спектрометра и системы вакуумной откачки в течение 8 h непрерывной работы при

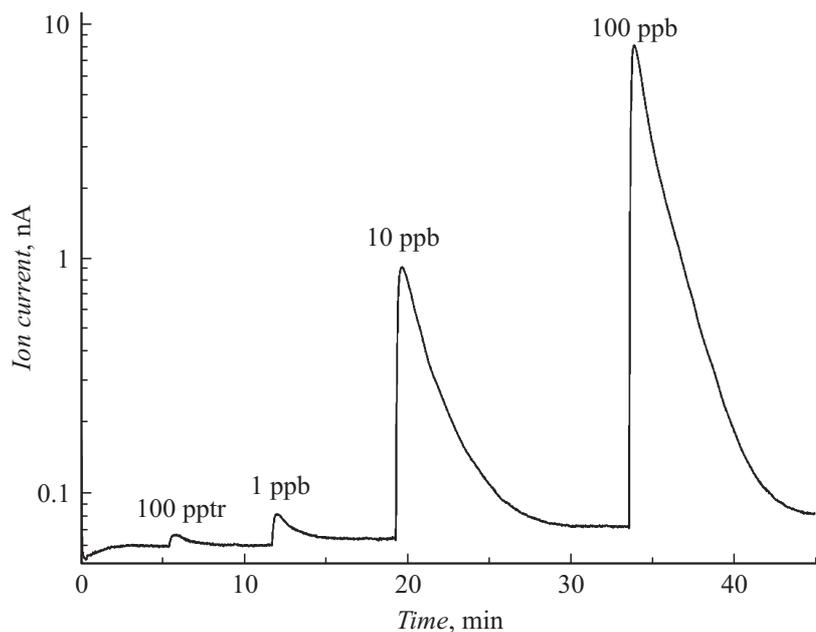


Рис. 1. Временная зависимость интенсивности осколочного пика толуола m/z 91.

помощи встроенного аккумулятора LiFePO_4 емкостью $20 \text{ A} \cdot \text{h}$. Система отбора проб для масс-спектрометра состоит из мембранного сепараторного интерфейса, обеспечивающего вакуумное соединение гидрофобной мембраны с камерой масс-спектрометра и системой предварительной откачки двух аварийных клапанов. В мембранном сепараторном интерфейсе использовалась силиконовая (polydimethylsiloxane) мембрана толщиной $150 \mu\text{m}$ (Specialty Silicone Products) и площадью 100 mm^2 . Мембрана фиксировалась на фланце при помощи титановой пористой пластины диаметром пор $200 \mu\text{m}$.

Точное определение чувствительности масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом выполнялось при помощи измерения интенсивности ионного тока масс-спектрометра в зависимости от концентрации инжестируемой водной эмульсии толуола (рис. 1). Каждая точка измерений — это среднее показание ионного тока детектора

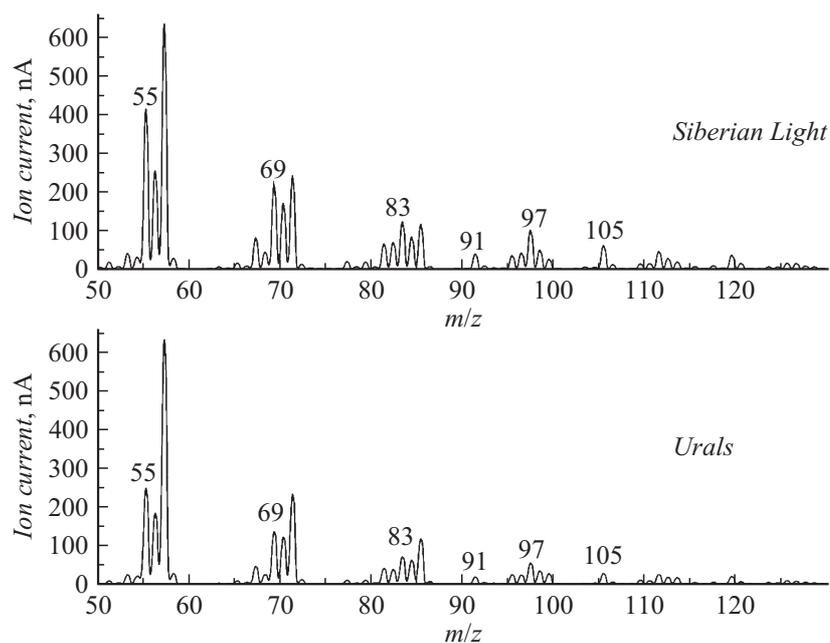


Рис. 2. Масс-спектры сырой нефти сортов Urals и Siberian Light.

масс-спектрометра за 0.5 s. По оси OY используется логарифмическая шкала интенсивности ионного тока детектора масс-спектрометра, по оси OX — время тренд-анализа. Эти измерения показывают, что в лабораторных условиях предел обнаружения 100 pptг для толуола достижим с использованием квадрупольного масс-спектрометра. Воспроизводимость результатов измерений, выполненных при помощи мембранного сепараторного интерфейса, как правило, лучше, чем относительное стандартное отклонение $\%RSD = 3\%$.

В качестве лабораторного теста ПМСМСИ был выполнен анализ двух проб водной эмульсии сырой нефти сортов Urals и Siberian Light в морской воде при концентрациях 500 mg/l (плотность сортов Urals и Siberian Light составляла 869 и 850 g/l соответственно). Масс-спектрометрический анализ проб был выполнен в диапазоне масс m/z 50– m/z 130. Измерения производились при комнатной тем-

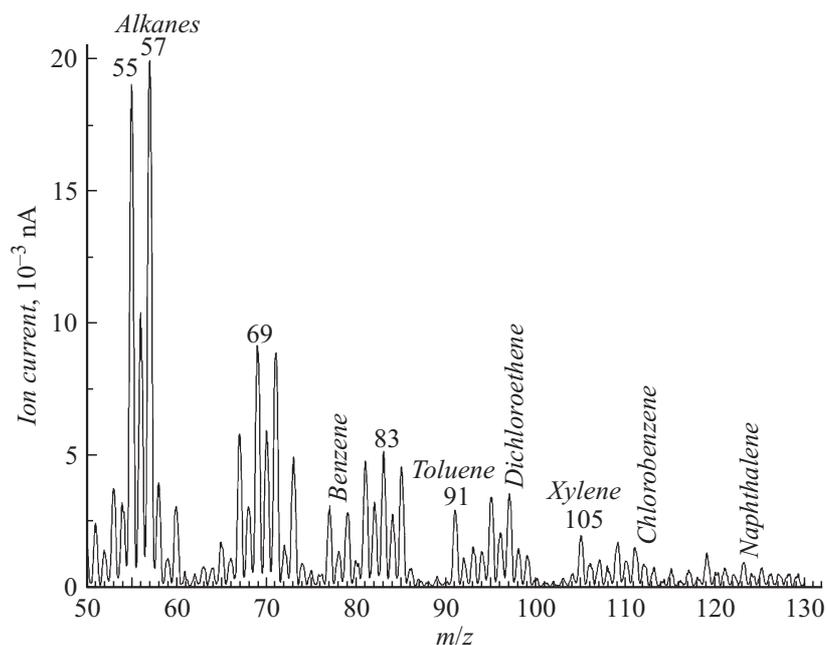


Рис. 3. Масс-спектр морской воды в Финском заливе.

пературе. Из результатов, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что масс-спектрометрический анализ относительных интенсивностей молекул БТК позволил идентифицировать сорт сырой нефти в морской воде по характеристическим пикам указанных молекул. Отметим, что относительные концентрации молекул БТК для суспензии сырой нефти сорта Urals максимально приближены к концентрациям указанных углеводородов североморской нефти марки API 35 [1]. Соединения БТХ идентифицировались по следующим осколочным пикам: 77 m/z, 78 m/z — бензол, 91 m/z, 92 m/z — толуол и 105 m/z, 106 m/z — ксилол. Можно предположить, что в более тяжелой нефти Urals концентрация молекул БТК ниже из-за потерь в асфальтенах, которые налипают на поверхность металлических труб. Диаметр пузырьков нефти составлял 40 μm .

Таким образом, возможность идентификации марки сырой нефти при помощи масс-спектрометрического комплекса с мембранным сепараторным интерфейсом является важным конкурентным преимуществом по сравнению с оптическими методами исследования.

В настоящей работе представлены первые результаты использования погружного ПМСМСИ для мониторинга концентрации БТК в районе испытательного полигона ЦНИИ А.Н. Крылова в двух километрах от нефтеналивного терминала „Приморск“ в Финском заливе в режиме *in situ*. На рис. 3 представлен масс-спектр пробы морской воды. Содержание нефти в морской воде в точках измерения составило от 1.09 до 1.17 $\mu\text{g/l}$. Все полученные данные были ниже ПДК. Отметим, что подавляющая часть образцов нефти в морской воде соответствует сорту нефти Siberian Light.

В работе показано, что использование ПМСМСИ позволяет проводить экологический мониторинг в режиме *in situ*, определять абсолютную концентрацию и идентифицировать сорта нефтепродуктов в морской воде. Были получены калибровочные данные, позволившие выполнять абсолютные измерения концентрации эмульсии углеводородов в воде. Измерения концентрации нефти в морской воде показали перспективность широкого использования погружных масс-спектрометров для экологического мониторинга работ на шельфе Арктики и в районах нефтеналивных терминалов.

Список литературы

- [1] *Brkic B., France N., Taylor S.* // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 6230–6236.
- [2] *Raimo A. Ketola, Tapio Kotiaho, Mary E. Cisper, Todd M. Allen* // J. Mass Spectrom. 2002. V. 37. P. 457–476.
- [3] *Freeborn S.S., Hannigan J., Greig F.* et al. // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. P. 3948–3952.
- [4] *Camilli R., Reddy C.M., Yoerger D.R.* et al. // Science. 2010. V. 330. P. 201–204.
- [5] *Коган В.Т., Лебедев Д.С., Павлов А.К., Чичагов Ю.В., Антонов А.С.* // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 3. С. 105–112.