

ODREĐIVANJE NAFTE I DERIVATA NAFTE U MORSKOJ VODI

R. BONEVSKI

Tehnička vojna akademija kopnene vojske, Zagreb

(Primljeno 1. II 1977)

Opisana je analitička metoda u tri modifikacije za dokazivanje i određivanje malih količina nafte i derivata nafte u morskoj vodi. Metoda se osniva na sposobnosti nafte i njenih derivata (s vrelištem iznad 150 °C) da fluoresciraju pri obasjavanju ultraljubičastim (UV) zrakama, duljine vala 365 nm. Osjetljivost metode ovisi o vrsti kontaminanta i dostiže vrijednost do 0,1 ppm. Kod nepoznatih vrsta nafte i derivata nafte može se upotrijebiti za dokazivanje njihove prisutnosti u morskoj vodi, a kod poznatih i za kvantitativnu analizu.

Fluorescencija nafte i njezinih derivata vezana je uglavnom za spojeve sa 2, 3 i više kondenziranih aromatskih prstena (1—5), koji su s obzirom na lokaciju izvora nafte zastupljeni u određenim količinama u njihovom sastavu (6).

Pored sposobnosti fluorescencije za te je spojeve karakteristično odgovarajuće toksično i kancerogeno djelovanje (7—12). Praćenjem tih spojeva može se slijediti njihov osnovni nosilac (nafta ili derivat nafte).

Cilj ovog rada bio je da se izradi prikladna fluorimetrijska analitička metoda pomoću koje se mogu otkriti i odrediti vrlo malene količine nafte ili derivata nafte u morskoj vodi.

MATERIJAL I METODE

Morska voda. Sva ispitivanja za izradu ove metode izvršena su sistematskim onečišćivanjem morske vode u laboratorijskim uvjetima određenim količinama sirovih nafta i njihovih frakcija.

Voda je uzimana s obale otoka Cresa u uvali Buc, oko 30 cm ispod površine mora u staklene boce od 5 dm³. Ti uzorci vode smatrani su čistim

od nafte i njenih derivata, jer su po svim modifikacijama ove metode dali negativnu reakciju. Za razliku od toga, izrazito pozitivnu reakciju dala je voda iz luke Stare rafinerije nafte u Rijeci.

Upotrijebljeni materijal. Sirove nafte: »Boscan« iz Venezuele, »Kloštar« iz Jugoslavije, »Morgan« iz SAD, »Sasan« iz Irana, »Ural« iz SSSR i »Nigerija« iz Nigerije.

Rabljena ulja: »Koralj 30«, »Gorgonela« i »ulje za lokomotive«.

Bazna ulja: »Lako«, »Srednje« i »Teško«.

Frakcija nafte »Boscan« od 375 °C do 400 °C destilacije, relativne gustoće 0,9271 kod 15,56 °C i frakcija nafte »Kloštar« od 375 °C do 400 °C destilacije, relativne gustoće 0,8627 kod 15,56 °C.

Navedeni materijal je dobiven od INA Rijeka.

Petrol-eter, područje vrenja 40—70 °C, »Kemika«, Zagreb.

Blankophor BA, p. a. »Bayer«, Leverkusen.

Filtrir-papir Whatman-1.

Standard VII — filtrir papir Whatman, 1, promjera 8 cm, kupan 1,2 ks u 0,2% -tnoj vodenoj otopini Blankophora BA, zatim osušen na sobnoj temperaturi (22 °C), te radi lakšeg rada kod mjerenja prilijepljen na Petrijevu zdjelicu. Služio je kao standard za fluorimetrijska mjerenja.

Aparatura i uređaji. Intenzitet fluorescencije je mjeren pomoću fluorimetra laboratorijske konstrukcije na principu prolazne zrake (13).

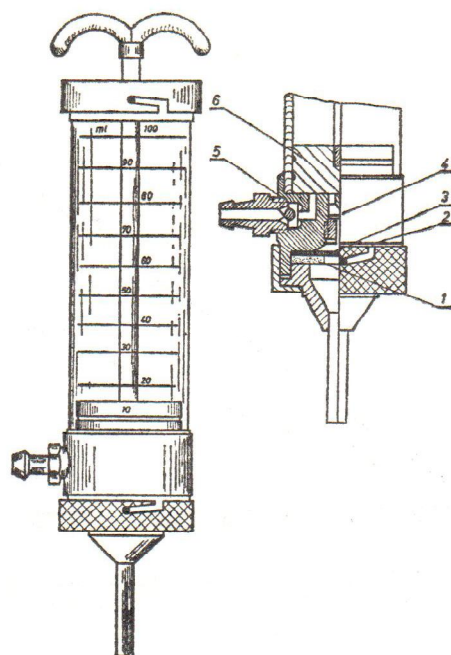
Uređaj za vakuumsku filtraciju laboratorijske konstrukcije, prikazan je na slici 1.

Postupak ekstrakcije

100 cm³ morske vode u graduiranom cilindru od 250 cm³ s brušenim čepom snažno se mućka 120 sa 5 cm³ petrol-etera. Nakon odvajanja slojeva, odpipetira se 2 cm³ petrol-eterskog sloja u staklenu čašu od 100 cm³ i izmjeri njegov intenzitet fluorescencije. Čaši se mora izmjeriti intenzitet fluorescencije prije stavljanja petrol-eterskog ekstrakta. Pojava plave fluorescencije u petrol-eterskom ekstraktu dokaz je prisutnosti nafte ili derivata nafte u vodi. Njihova koncentracija se određuje pomoću baždarnog dijagrama na osnovi vrijednosti intenziteta fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta. Baždarni dijagram se izrađuje iz vrijednosti intenziteta fluorescencije uzoraka morske vode koji su laboratorijski onečišćeni određenim koncentracijama ispitivanog kontaminanta.

Postupak adsorpcije

100 cm³ morske vode u graduiranom cilindru od 250 cm³ s brušenim čepom snažno se mućka 120 s sa 5 cm³ petrol-etera. Nakon odvajanja slojeva 0,1 cm³ petrol-eterskog ekstrakta se lagano nakapa na filtrir-papir, promjera 8 cm uz slobodno isparavanje petrol-etera na sobnoj tem-



Sl. 1. Uređaj za vakuumsku filtraciju

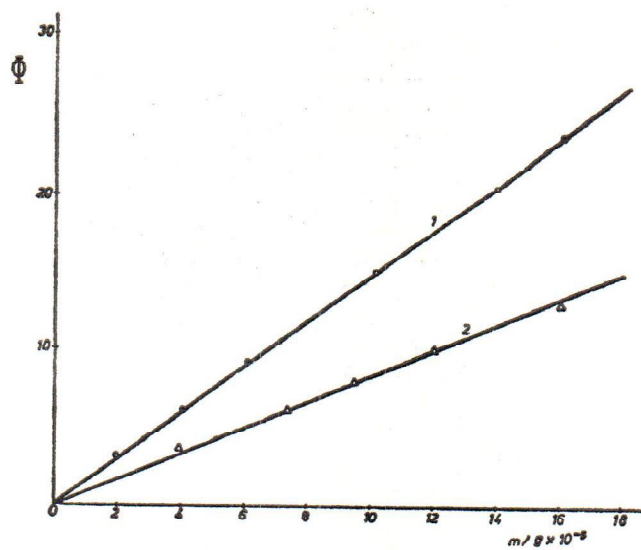
- 1 — gumena brtva, 2 — filtrir-papir, 3 — metalna mrežica,
4 — usisni ventil, 5 — tlačni ventil, 6 — klip

peraturi. Zbog mogućnosti mjerenja na fluorimetru pri nakapavanju ekstrakta mrlja na filtrir-papiru ne smije biti većeg promjera od 2 cm. Kada petrol-eter s mrlje ispari, mjeri se intenzitet fluorescencije mrlje. Prije nanošenja petrol-eterskog ekstrakta na filtrir-papir mora se izmjeriti intenzitet fluorescencije samog papira. Pojava intenzivno plave fluorescentne mrlje na filtrir-papiru pod djelovanjem ultraljubičastih zraka od 365 nm dokaz je prisutnosti nafte ili derivata nafte u analiziranom uzorku morske vode. Njihova koncentracija određuje se pomoću baždarnog dijagrama na osnovi vrijednosti intenziteta fluorescencije mrlje koju je ostavio petrol-eterski ekstrakt. Baždarni dijagram se izrađuje analizom nekoliko uzoraka morske vode koja je prethodno laboratorijski onečišćena određenim koncentracijama kontaminanta.

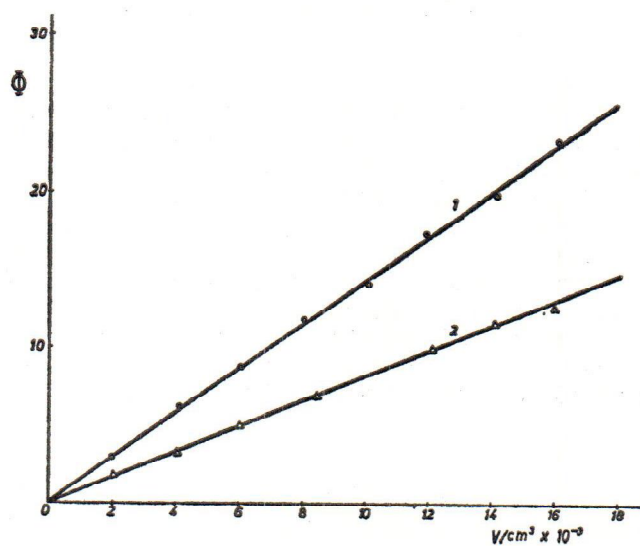
Postupak filtracije

100 cm³ morske vode se profiltrira kroz trostruki sloj filtrir-papira pomoću uređaja za vakuumsko filtriranje koji je prikazan na slici 1.

Nakon izvršenog filtriranja srednji, odnosno drugi filtrir-papir suši se na sobnoj temperaturi do suha, a zatim izmjeri njegov intenzitet fluorescencije. Prije filtriranja samom papiru se mora također izmjeriti



Sl. 2. Ovisnost intenziteta fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta (Φ) o količini nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode



Sl. 3. Ovisnost intenziteta fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta (Φ) o količini frakcije 375—400 °C nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode

intenzitet fluorescencije, kako bi se mogao točno odrediti intenzitet fluorescencije mrlje koja nastaje nakon filtriranja kontaminirane morske vode. Pojava mrlje žuto-narančaste do smeđe boje fluorescencije na osušenom srednjem filtrir-papiru dokaz je da je u analiziranom uzorku vode prisutna sirova nafta, a ako je nastala mrlja plave fluorescencije, znači da je u analiziranom uzorku vode prisutan neki derivat nafte. Koncentracija kontaminanta određuje se na osnovi vrijednosnih intenziteta fluorescencije mrlje uz pomoć baždarnog dijagrama koji je napravljen analizom nekoliko laboratorijski onečišćenih uzoraka morske vode s poznatim koncentracijama kontaminanta koji se ispituje.

REZULTATI

Sva mjerenja intenziteta fluorescencije (Φ) obavljena su prema standardu VII, za koji je samovoljno namješteno na fluorimetru $\Phi = 500$.

Na slici 2 i 3 dat je grafički prikaz rezultata analize uzorka onečišćene morske vode koji su dobiveni postupkom ekstrakcije. Na slici 2 prikazani su rezultati analize uzoraka koji su onečišćeni određenim količinama sirove nafte »Boscan« i »Kloštar«, a na slici 3. rezultati za njihove frakcije od 375 °C do 400 °C.

Iz prikazanih rezultata se vidi linearna ovisnost između vrijednosti intenziteta fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta i koncentracija sirovih nafta ili njihovih frakcija u morskoj vodi. Ta je ovisnost zastupljena kod nafte »Boscan« do koncentracije 2.10^{-3}g/cm^3 vode, a kod frakcija i lakših vrsta nafte daleko iznad tih koncentracija.

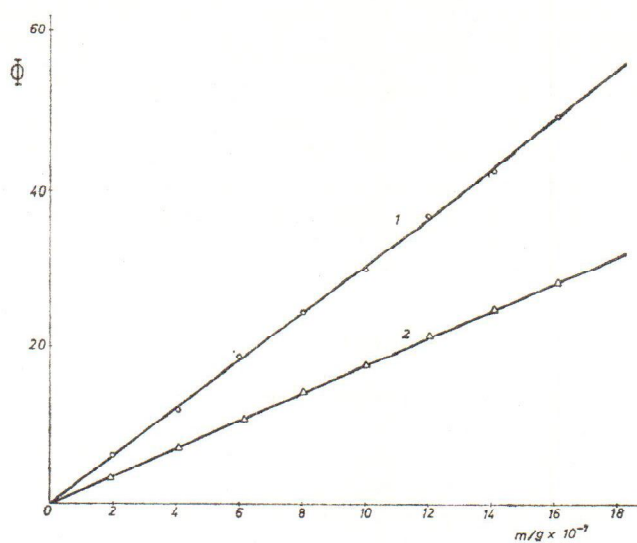
Osjetljivost metode ovim postupkom dostiže kod sirovih nafta do 2.10^{-5}g/cm^3 vode, a kod analiziranih frakcija do 2.10^{-3}cm^3 frakcije/ cm^3 morske vode.

Donja granica osjetljivosti može se još povećati ako se ekstrahira veći volumen uzorka vode za analizu ili upari petrol-eterski ekstrakt na minimalni volumen od 2 cm^3 .

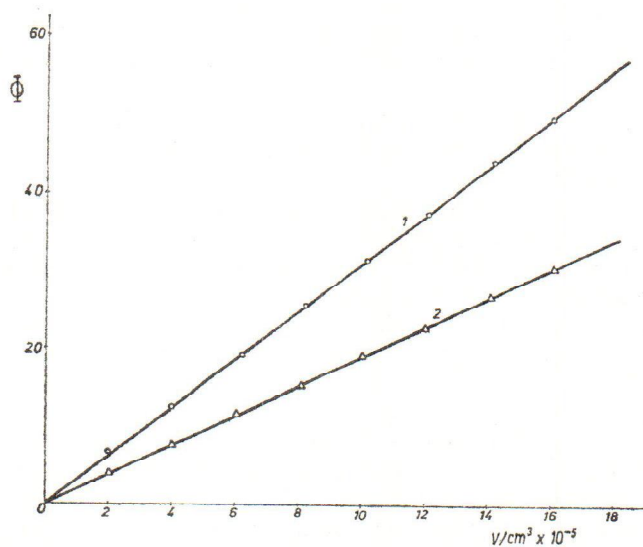
Budući da intenzitet fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta ima karakterističnu vrijednost za pojedine vrste nafta i njihovih derivata, može se iskoristiti u kvantitativne svrhe samo kod poznatih kontaminata. Kod nepoznatih kontaminata pojava plave fluorescencije petrol-eterskog ekstrakta pod utjecajem UV zraka od 365 nm znači da je u vodi prisutna nafta ili derivat nafte, ali ne može poslužiti za kvantitativnu analizu.

Rezultati na slici 4. i 5. dobiveni su postupkom adsorpcije petrol-eterskog ekstrakta na filtrir-papiru. Iz datih rezultata se vidi da je osjetljivost metode ovim postupkom povećana više od 100 puta od osjetljivosti postupkom ekstrakcije. Kod sirovih nafta dostiže do $2 \times 10^{-7} \text{g/nafte/cm}^3$ morske vode odnosno 0,1 ppm, a kod analiziranih frakcija do $2 \times 10^{-5} \text{cm}^3$ frakcije/ cm^3 morske vode.

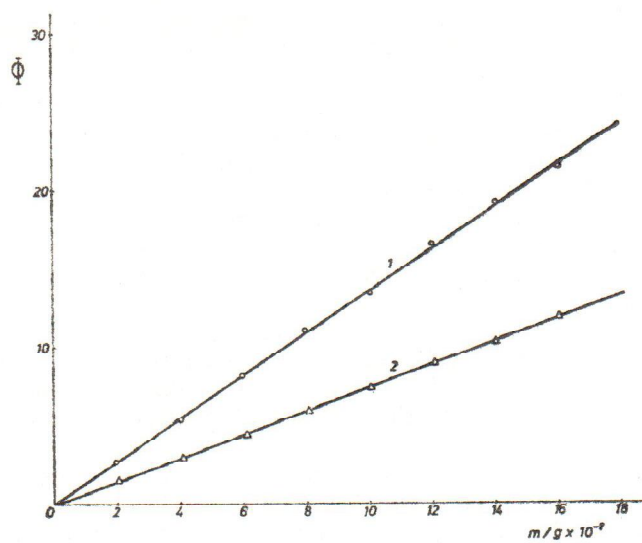
Do takvog povećanja osjetljivosti, odnosno intenziteta fluorescencije adsorbiranih komponenata nafte ili frakcije nafte na filtrir-papiru do-



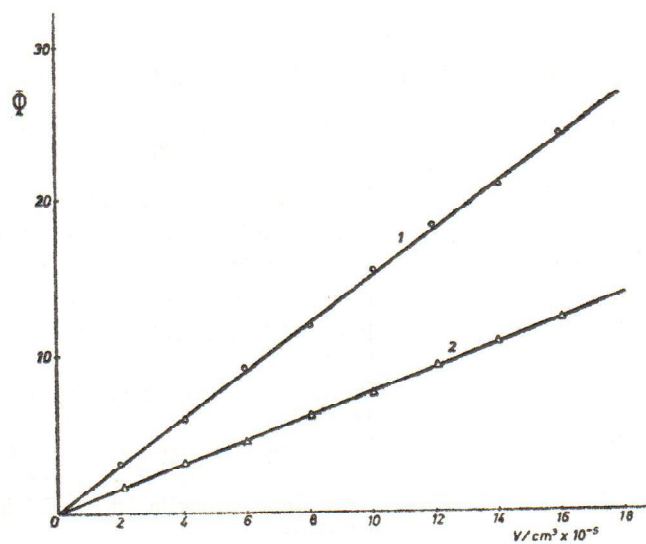
Sl. 4. Ovisnost intenziteta fluorescencije adsorbata ekstrakta (Φ) o količini nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode



Sl. 5. Ovisnost intenziteta fluorescencije adsorbata ekstrakta (Φ) o količini frakcije 375—400 °C nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode



Sl. 6. Ovisnost intenziteta fluorescencije mrlja na filtrir papiru (Φ) o količini nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode



Sl. 7. Ovisnost intenziteta fluorescencije mrlja na filter papiru (Φ) o količini frakcije 375–400 °C nafte »Boscan« (1) i »Kloštar« (2) u 1 cm³ morske vode

lazi zbog toga što pod tim uvjetima izostaju dezaktivirajuća torzijska gibanja ekscitiranih molekula koje imaju sposobnost fluorescencije, kao i reapsorpcija fotona fluorescentnog svjetla, koja je manje-više prisutna kod fluorescencije otopina.

I kod ovog postupka osjetljivost se može povećati ako se ekstrahira veći volumen uzorka vode za analizu i petrol-eterski ekstrakt upari na manji volumen prije njegova nanošenja na filtrir-papir.

Kao kod prethodnog postupka osjetljivost metode je ovisna i o vrsti nafte ili derivata nafte. Zbog toga, kod nepoznatih kontaminenata metoda može služiti samo za dokazivanje prisutnosti nafte ili derivata nafte u vodi, dok se kod poznatih uz baždarni dijagram može izvršiti i kvantitativna analiza.

Na slici 6. i 7. dati su rezultati ispitivanja postupkom filtracije. Vidi se da osjetljivost dostiže vrijednosti postupka adsorpcije. Ona je izrazito ovisna o volumenu profiltriranog uzorka analizirane vode i njegova protoka kroz filtrir-papir. Optimalan protok postiže se uređajem koji je prikazan na slici 1.

Kod ovog je postupka karakteristično da se iz boje fluorescencije filtrir-papira kroz koji je profiltriran analizirani uzorak morske vode daje zaključiti je li voda kontaminirana sirovom naftom ili nekim derivatom nafte. Sirove nafte ostavljaju na papiru mrlje koje pod utjecajem UV svjetla duljine vala 365 nm daju žuto-narančastu do smeđu boju fluorescencije, što je ovisno o porijeklu nafte, dok sve vrste derivata nafte daju izrazitu plavu fluorescenciju (tablica 1).

Tablica 1.

Pregled boja fluorescencije mrlja nekih sirovih nafata i derivata nafte

Vrsta nafte ili ulja u morskoj obali	Boja fluorescencije mrlje (valna duljina 365 nm, Whatman-1)
Sirova nafta »Ural«	intenzivno žuto-smeđa fluorescencija
Sirova nafta »Morgan«	intenzivno žuto-smeđa fluorescencija
Sirova nafta »Sasan«	intenzivno žuto-smeđa fluorescencija
Sirova nafta »Nigerija«	intenzivno žuto-narančasta fluorescencija
Rabljeno ulje »za lokomotive«	intenzivni plavi rub od 1 do 2 mm oko crne mrlje od ugljenih čestica
Rabljeno ulje »Koralj 30«	intenzivno plava mrlja bez ugljenih čestica
Rabljeno ulje »Gorgonela«	intenzivno plavi rub od 1 do 2 mm oko crne mrlje od ugljenih čestica
Bazno ulje »lako«	plava fluorescencija kao kod lakih frakcija
Bazno ulje »srednje«	intenzivno plava fluorescencija mrlje
Bazno ulje »Teško«	intenzivno plava fluorescencija mrlje

Do takvih razlika u boji fluorescencije dolazi samo direktnim filtriranjem kontaminirane vode kroz filtrir-papir, dok se ekstrakcijom kontaminirana pomoću organskih otapala i njihovom adsorpcijom iz tih ekstrakata na filtrir-papir dobiva samo plava fluorescencija.

DISKUSIJA

U ranijim radovima (5, 6) utvrđeno je da intenzitet fluorescencije, odnosno koncentracija fluorescentnih tvari u nafti i naftnim frakcijama ovisi o lokaciji izvora nafte. Zbog toga analize kontaminirane morske vode s nepoznatim vrstama nafte ili njihovih derivata mogu poslužiti samo za dokazivanje njihove prisutnosti u vodi ili za grube kvantitativne procjene. Točna kvantitativna ispitivanja mogu se obaviti pomoću svih modifikacija ove metode, ali samo uz baždarne dijagrame koji su načinjeni od iste vrste nafte ili derivata nafte kojom je more kontaminirano.

Kod postupka ekstrakcije dolazi do odstupanja od linearnog odnosa između intenziteta fluorescencije i većih koncentracija kontaminiranih, odnosno fluorescentnih tvari u njemu uslijed koncentracijskog gašenja fluorescencije ili reapsorpcije fotona fluorescentnog svjetla od molekula analizirane otopine.

Intenzitet fluorescencije fluorescentnih tvari povećava se više od 100 puta nakon njihove adsorpcije na filtrir-papiru, zbog toga što u ovim uvjetima njihove molekule poprimaju planarnu konfiguraciju. Time su onemogućena dezaktivirajuća torzijska gibanja tih molekula u ekscitiranom stanju, te one otpuštaju energije eksitacije u obliku fotona fluorescentnog svjetla.

Praktično značenje opisane metode ne ogleda se samo u dokazivanju i određivanju nafte i njezinih derivata u morskoj vodi, već i u mogućnosti njezine upotrebe (uz odgovarajuću modifikaciju) za dokazivanje i određivanje tih kontaminiranih u pitkoj vodi, živežnim namirnicama, tlu i drugom materijalu.

ZAHVALE

Najljepše zahvaljujem prof. dru Karlu Weberu na korisnim savjetima pri izradi ovog rada. Kolektivu INA iz Rijeke dugujem posebnu zahvalnost što mi je pružio sve uvjete za normalan rad na ovoj problematici.

Literatura

1. *Milikadze, L. D., Eliava, T. A.*: T. Inst. Him. A. N. Gruz. SSR, 12 (1956) 73.
2. *Al'perovič L. I., Pometun, E. A., Rumjanceva, Z. A., Čajko, V. P.*: Uč. Zap. Tadžik. Gos. Univ. Tr. Fiz. Mat. fak., 18 (1958) 88.
3. *Mihul, K., Ruščor, K., Pop, V., Švarc, F. R., Redulesku, G. A.*: Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz., 23 (1959) 122.
4. *McKay, J. F., Latham, D. R.*: Anal. Chem. 13 (1972) 2132.
5. *Bonevski, R., Weber, K.*: Naučno-tehn. pregl., 10 (1977) 41.

6. Bonevski, R.: Ispitivanje frakcija zemnog ulja (nafte) metodom kromatografije i fluorescencije, doktorska disertacija, Medicinski fakultet, Rijeka (1971).
7. Cruinkshank, C. N., Squire, J. R.: Br. J. Ind. Med., 7 (1950) 1.
8. Woodhouse, D. L.: J. Hyg., 48 (1950) 121.
9. Wanless, G. G., Eby, L. T., Rehner, J.: Anal. Chem., 23 (1951) 563.
10. Fischer, H. G., Priestley, W., Eby, L. T., Wanless, G. G., Rehner, J.: Arh. Ind. Hyg. Occup. Med., 4 (1951) 315.
11. Eby, T. L.: Anal. Chem., 25 (1953) 1057.
12. Eby, T. L.: Priestley, W., Rehner, J.: Anal. Chem., 25 (1953) 1500.
13. Uhlik, B., Weber, K.: Arh. hig. rada, 16 (1965) 329.

Summary

DETERMINATION OF OIL AND OIL DERIVATIVES IN SEA WATER

Three modifications of an analytical method for the determination of oil and oil derivatives in sea water are described. The method is based on the ability of oil and its derivatives (with a boiling-point above 150° C) to fluoresce when illuminated with ultra-violet rays, wave-length 365 nm.

The sensitivity of the method depends upon the type of contaminant and reaches values of up to 0.1 ppm. It can be used with unknown kinds of oil derivatives for the identification of their presence in sea water. With known oils and oil derivatives it can also be used for the quantitative analysis.

*Technical Military Academy
Ground Forces, Zagreb*

*Received for publication
February 1, 1977.*