

УДК 535.44.621

© 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

Погружной масс-спектрометрический комплекс 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*. Ввод пробы морской воды в квадрупольный масс-спектрометр осуществлялся посредством мембранного интерфейса с силиконовой мембраной. Полученные масс-спектры продемонстрировали возможность проводить измерения концентрации нефти в морской воде и определять тип нефтепродуктов без пробоподготовки. Была исследована чувствительность масс-спектрометра при различных температурах морской воды и для капель суспензии нефти различного диаметра. 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.

Кл. сл.: масс-спектрометр, загрязнение, экспресс-анализ, мембрана, экология, углеводороды, шельф, нефтепереработка

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективным использованием масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом является мониторинг в режиме *in situ* разливов нефти в районе нефтеналивных терминалов и "пластовой воды", образующейся при добыче нефти на шельфе, которая представляет собой эмульсию нефти в морской воде. Объем пластовой воды очень высок — ее количество, как правило, сравнимо с объемом нефти, добываемой путем заводнения малопроницаемых пластов [1]. Подсчитано, что в настоящее время при добыче углеводородов на шельфе в мировой океан попадает 2 млн баррелей нефти в сутки [2]. Основные объекты промышленности, которые осуществляют загрязнение морской воды, это нефтяные платформы, нефтяные терминалы и нефтеперерабатывающие заводы, нефтехимическая промышленность, электроэнергетика и сточные воды промышленности. Надежный и точный анализ концентрации нефти и ее компонентов в морской воде является актуальным, т. к. добыча нефти на шельфе и работа нефтеналивных терминалов представляет значительную экологическую опасность для окружающей среды. Нефть — это самая важная причина экологического ущерба от мореплавания в Балтийском море, обусловленная работой нефтеналивных терминалов или запрещенным сбросом льяльных вод.

Гидрохимический режим малых водотоков

в акватории Финского залива показывает высокое содержание органических веществ в широком диапазоне значений от 9 до 25 мг/л [3]. Содержание нефтяных углеводородов находится в интервале 2.3–275 мг/л, что превышает на некоторых участках допустимое значение 50 мг/л СанПиН 11-102-97 [4]. Таким образом, задача измерения концентрации промышленных углеводородов в морской воде требует постоянного мониторинга нефтеналивных терминалов и районов сброса пластовой воды во время добычи нефти на шельфе. В настоящее время для этих задач используются следующие приборы: это инфракрасные спектрометры, ультрафиолетовые рефрактометры, ультрафиолетовые флуориметры, газовые и жидкостные хроматографы. Из всех перечисленных выше методов только методы хроматографии позволяют измерять в морской воде парциальные концентрации различных углеводородов. Эти методы требуют квалифицированного персонала и длительной дорогостоящей пробоподготовки. Оптические методы позволяют оперативно, без пробоподготовки, измерять интегральную концентрацию углеводородов. Однако существенным недостатком является отсутствие возможности измерять парциальные концентрации отдельных углеводородов, содержащихся в нефти, что не позволяет идентифицировать, например, различные сорта нефти и нефтепродуктов. И хроматография, и оптические методы требуют либо

забора пробы в контейнер, либо осуществлять прокачку образца заборной воды по трубопроводу. Это приводит к существенному снижению точности результатов мониторинга.

От перечисленных выше недостатков свободны методы анализа, основанные на использовании в режиме *in situ* погружного масс-спектрометра с мембранным интерфейсом. Этот метод мониторинга не требует пробоподготовки и используется для экспресс-анализа концентрации парциальных следов органических соединений на воздухе или в водных растворах с чувствительностью для углеводородов несколько единиц ppb. Впервые он был описан в работе [5] в 1963 г., в качестве мембраны использовался полидиметилсилоксан (PDMS, также известный как силикон).

Для решения задач экологического мониторинга нефти в морской воде, как правило, исследуются концентрации трех углеводородов: бензола, толуола и ксилола (БТК), источниками которых являются сырая нефть, бензин, дизельное топливо, авиационный керосин или машинные масла (см., например, [2]). Концентрация БТК составляет около 1 % от концентрации нефти в воде [6]. Для проведения экологического мониторинга предел обнаружения масс-спектрометра должен быть лучше, чем 100 ppb [2]. В работе [6] для толуола была достигнута чувствительность порядка нескольких единиц ppb при использовании квадрупольного масс-спектрометра и 0.1 ppb при использовании масс-спектрометра типа ионной ловушки. Мембрана используется в качестве интерфейса между жидкостью, которая содержит аналит, и вакуумной системой, обеспечивающей работу масс-спектрометра по анализу углеводородов в морской воде.

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 не растворима в воде, из водной эмульсии. Пervaпорация аналита через мембрану связана с растворимостью мембраны, которая селективно транспортирует неполярные летучие соединения. Высокополярные соединения, такие как жидкая вода, не диффундируют через мембрану, что делает силиконовую мембрану гидрофобной. Другие важные преимущества использования мембранного интерфейса: (I) метод является экспрессным; (II) при его реализации не требуется предварительная пробоподготовка; (III) стоимость силиконовой мембраны низкая.

К недостаткам мембранного интерфейса следует отнести: (I) зависимость скорости первапорации через мембрану от полярности молекул; (II) зависимость скорости первапорации через мембрану

от температуры; (III) невозможность анализировать молекулы более 300 а.м.у.

В настоящей работе представлены результаты использования погружного портативного масс-спектрометра с мембранным сепараторным интерфейсом для мониторинга концентрации молекул БТК в районе нефтеналивного терминала Приморск в Финском заливе.

КОНСТРУКЦИЯ ПОГРУЖНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С МЕМБРАНЫМ ИНТЕРФЕЙСОМ

Квадрупольный масс-спектрометр PrismaPlus™ (Pfeiffer Vacuum) смонтирован в погружном модуле с толщиной стенок 10 мм цилиндрической формы, выполненном из нержавеющей стали (рис. 1). В модуле смонтированы в единый блок: вакуумная камера масс-спектрометра, система вакуумной откачки, состоящая из турбомолекулярного насоса и мембранного насоса, и система автономного питания масс-спектрометра, обеспечивающая работу прибора в течение 8 ч при помощи встроенного LiFePO₄ аккумулятора емкостью 20 А·ч. Масс-спектрометр и система вакуумной откачки управляются единой программой, посредством которой также управляются и электронные модули связи масс-

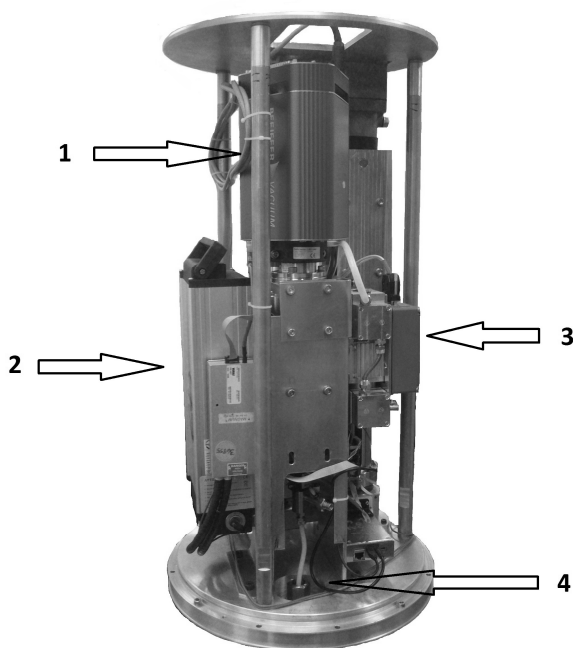


Рис. 1. Погружной масс-спектрометр. 1 — генератор квадрупольного масс-спектрометра; 2 — аккумулятор, за аккумулятором расположен турбомолекулярный насос; 3 — мембранный вакуумный насос; 4 — мембранный интерфейс

спектрометра с внешним компьютером при помощи оптоволоконного кабеля. Канал передачи данных — Ethernet 10/100 Base-TX, длина кабеля 100 м.

В мембранном интерфейсе использовалась силиконовая (polydimethylsiloxane) мембрана толщиной 150 мкм (Specialty Silicone Products, USA) и площадью 100 мм². Мембрана фиксировалась на поверхности титановой пористой пластины с диаметром пор 200 мкм. Эта же пластина обеспечивала ультразвуковую очистку мембраны, посредством включения ее в контур ультразвукового генератора.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

В качестве лабораторного теста масс-спектрометрического комплекса с мембранным интерфейсом был 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 составляла 869 г/л и 850 г/л соответственно. Масс-спектро-

метрический анализ проб был выполнен в диапазоне масс 50–130 m/z . Измерения производились при комнатной температуре. Диаметр пузырьков нефти составлял около 40 мкм. Относительные концентрации БТК для суспензии сырой нефти сорта Urals максимально приближены к концентрациям указанных углеводородов североморской нефти марки API 35 [2]. БТК соединения идентифицировались по следующим осколочным пикам: 77, 78 m/z — бензол; 91, 92 m/z — толуол и 105, 106 m/z — ксилол. Можно предположить, что в более тяжелой нефти Urals, концентрация толуола ниже из-за потерь в асфальтенах, которые налипают при транспортировке на поверхности металлических труб. 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.

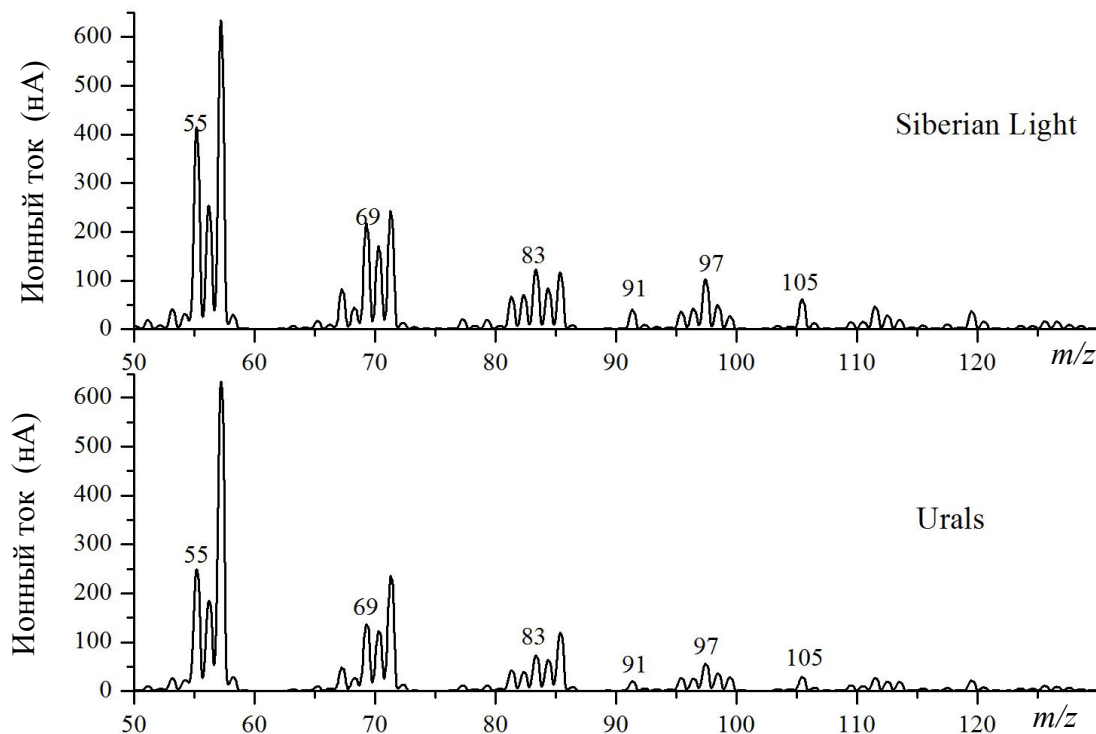


Рис. 2. Масс-спектры водной суспензии нефти типов Siberian Light и Urals

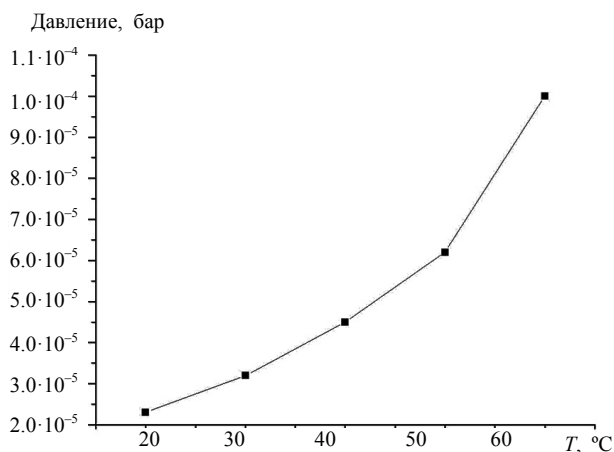


Рис. 3. Зависимость давления в камере масс-спектрометра от температуры водной суспензии

ЗАВИСИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ МОРСКОЙ ВОДЫ

Повышение температуры воды с раствором или суспензией анализа приводит к повышению чувствительности метода. При увеличении температуры мембраны происходит увеличение

растворимости, следовательно, увеличивается первапорация через нее. Ограничением в данном случае является увеличение давления в вакуумной камере масс-спектрометра. В случае использования квадрупольного масс-спектрометра PrismaPlus с закрытым ионным источником вакуум должен быть лучше чем 10^{-5} Торр. Температурная зависимость давления в камере масс-спектрометра представлена на рис. 3, из которой следует, что для мембраны площадью 100 мм^2 температура морской воды не должна превышать $20\text{--}25 \text{ }^\circ\text{C}$. Работа погружных масс-спектрометров при температуре выше $20 \text{ }^\circ\text{C}$ требует использования мембран с меньшей пропускной способностью.

ИЗМЕРЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕТОДА ДЛЯ МОЛЕКУЛ БТК

Пример серии анализа с использованием системы масс-спектрометра с мембранным интерфейсом представлен на рис. 4. Тoluол (ОСЧ 22-5) диспергировали в морской воде с концентрациями 10, 100, 200 ppb, 1 ppm. Образцы были последовательно проанализированы с использованием мембранного интерфейса. В масс-спектрометре использовался режим детектиро-

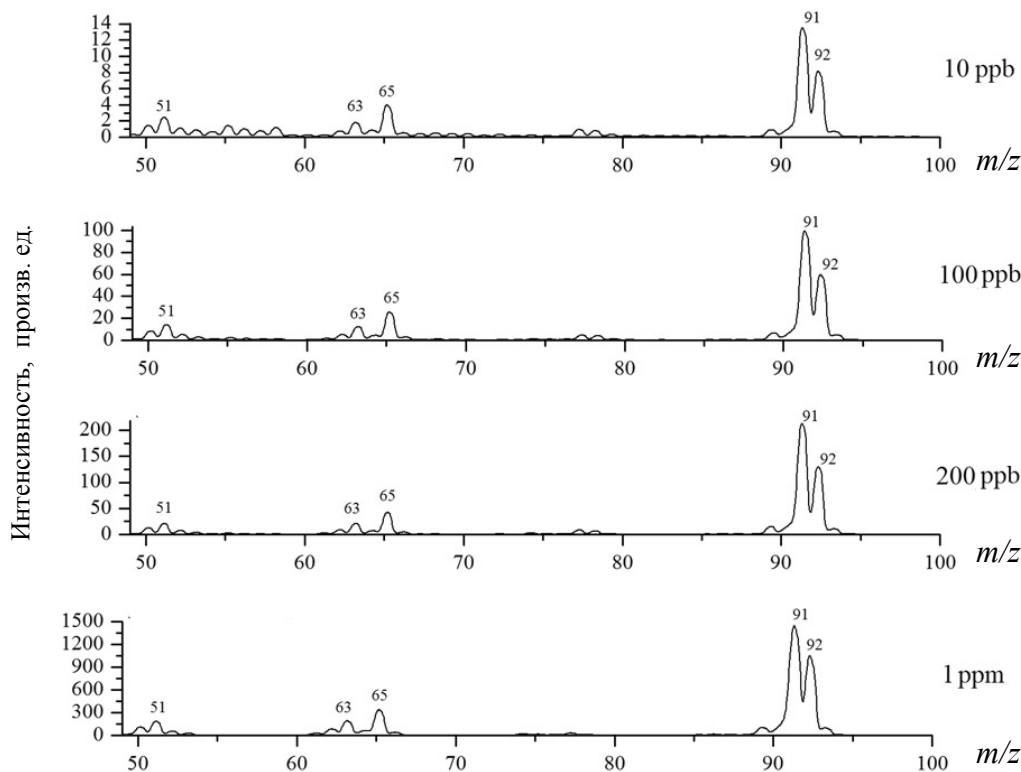


Рис. 4. Масс-спектры раствора толуола в воде

вания 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 (см. рис. 5). Каждая точка измерений соответствует среднему значению ионного тока детектора масс-спектрометра за 0,5 с. По оси ОУ используется логарифмическая шкала интенсивности ионного тока детектора масс-спектрометра. По оси ОХ — 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, выполненных при помощи мембранного сепараторного интерфейса, 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 [2].

Для проведения измерений концентрации водной суспензии молекул БТК были получены

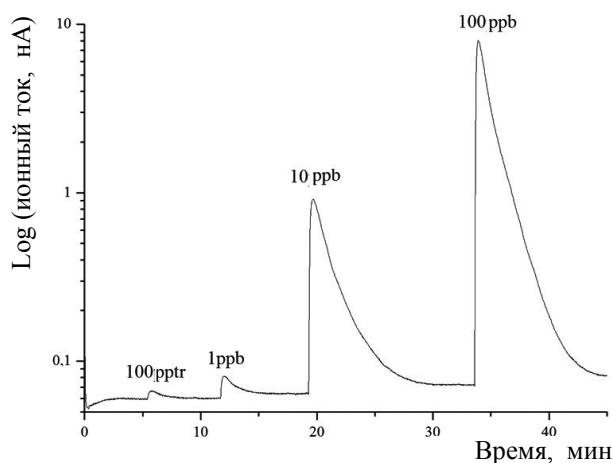


Рис. 5. Временная зависимость интенсивности пика толуола (m/z 91) при различных концентрациях его водного раствора

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 °С. Полученные зависимости носят линейный характер в широком диапазоне концентраций 1–1000 ppb. Отклонение от линейности может быть связано с изменениями температуры образца. Как уже отмечалось выше, концентрация молекул БТК составляет порядка 1 % от концентрации нефти. Калибровочные кривые, представленные на рис. 6–8, были использованы для измерения абсолютного содержания сырой нефти в морской воде.

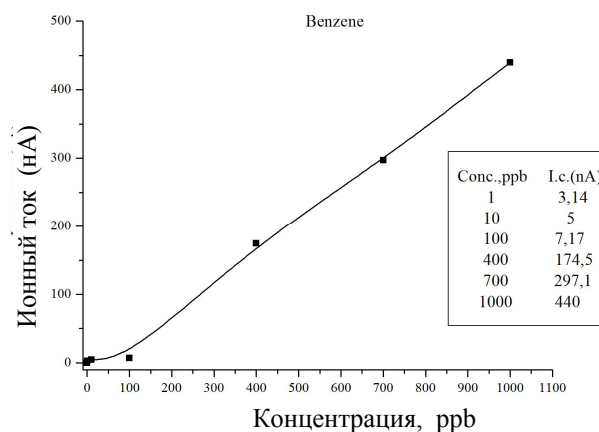


Рис. 6. Калибровочная кривая водного раствора бензола

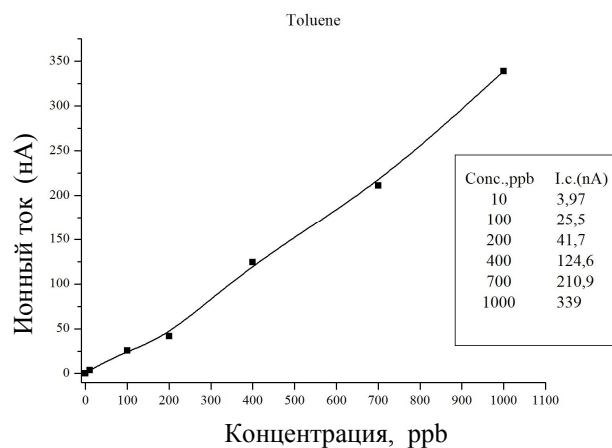


Рис. 7. Калибровочная кривая водного раствора толуола

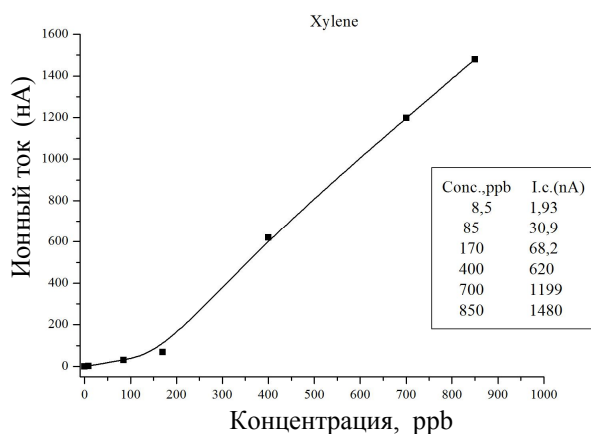


Рис. 8. Калибровочная кривая водного раствора ксилола

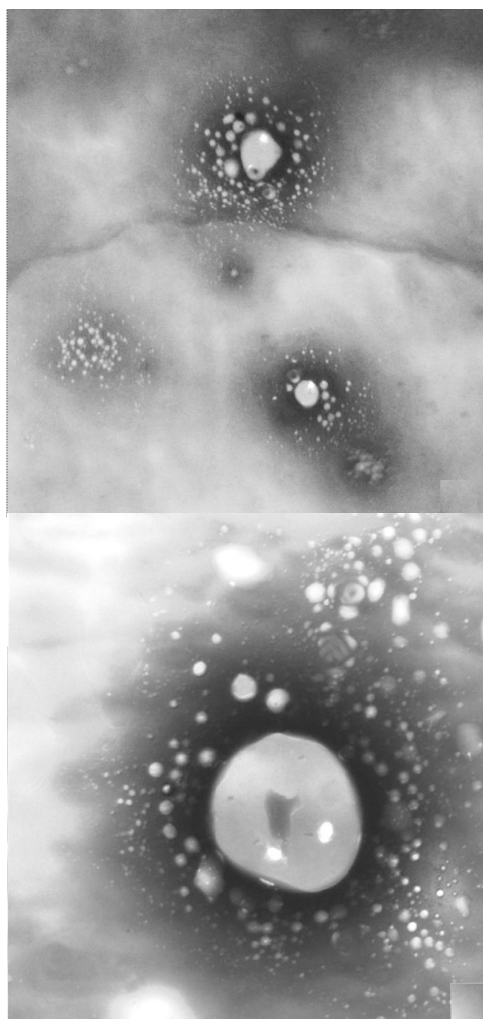


Рис. 9. Вид капли нефти в воде.
а — соответствует диаметру капли 25 мкм;
б — соответствует диаметру капли 100 мкм

ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ИОННОГО СИГНАЛА ОТ РАЗМЕРОВ КАПЕЛЬ НЕФТИ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Нефть плохо растворима в морской воде, но она создает устойчивые водные суспензии, в которых диаметр капель зависит от большого числа параметров (рис. 9). При масс-спектрометрических исследованиях важно отсутствие изменения интенсивности ионного сигнала молекул БТК от диаметра капель нефти. Для диаметров капель в интервале 10–45 мкм эта зависимость отсутствует. Если диаметр капель изменяется в большем диапазоне (до 100 мкм), то зависимость величины ионного тока от диаметров капель при одинаковой концентрации нефти в воде присутствует (рис. 10). Следовательно, диаметр капель нефти в морской воде должен учитываться при проведении точных измерений концентрации.

ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НЕФТИ В МОРСКОЙ ВОДЕ В АКВАТОРИИ ФИНСКОГО ЗАЛИВА

В настоящей работе представлены результаты использования погружного масс-спектрометра для мониторинга концентрации молекул БТК в районе терминала "Приморск" в Финском заливе в режиме *in situ*. На рис. 11 представлен масс-спектр пробы морской воды. Концентрации нефти ниже предельно допустимых значений в точках измерений: 1.12 мкг/л (проба 1); 1.09 мкг/л (проба 2); 1.17 мкг/л (проба 3); 1.11 мкг/л (проба 4); 1.17 мкг/л (проба 5). На рис. 12 представлена карта с местами забора проб воды и фото погружного масс-спектрометра на льду Финского залива. Отметим, что подавляющая

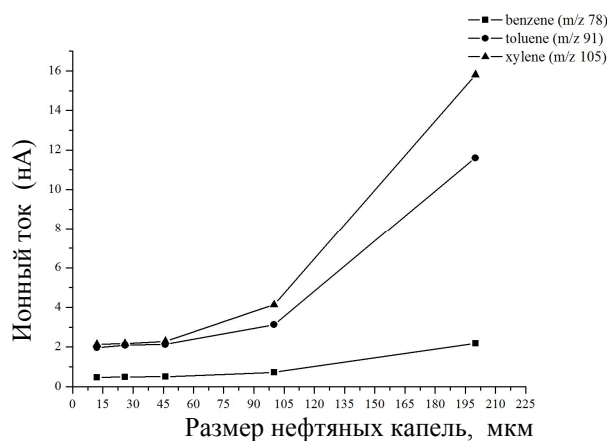


Рис. 10. Зависимость интенсивности ионного сигнала для молекул БТК от диаметра капли нефти в воде

часть образцов нефти в морской воде соответствует типу нефти Siberian Light.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В работе показано, что использование погружного портативного масс-спектрометра

позволяет проводить экологический мониторинг в режиме *in situ*, определять абсолютную концентрацию и идентифицировать тип нефтепродуктов в морской воде, что является важным конкурентным преимуществом по сравнению с оптическими методами исследования суспензии нефти в морской воде.

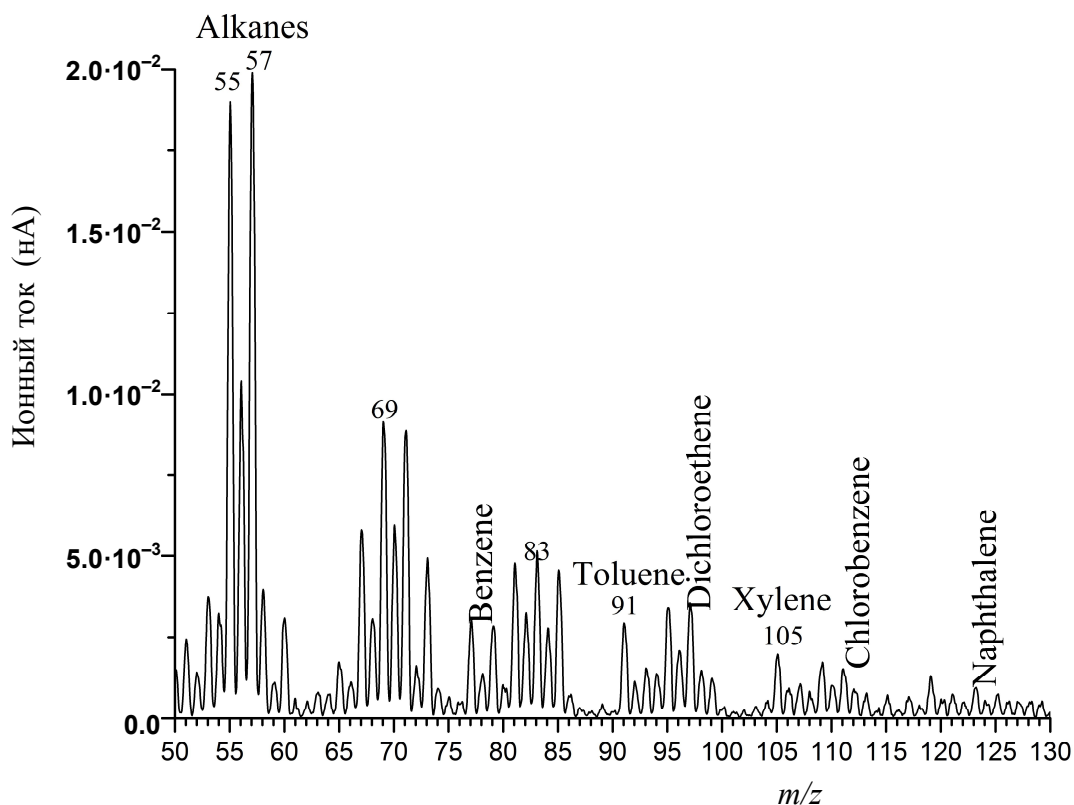


Рис. 11. Масс-спектр пробы воды из акватории Финского залива

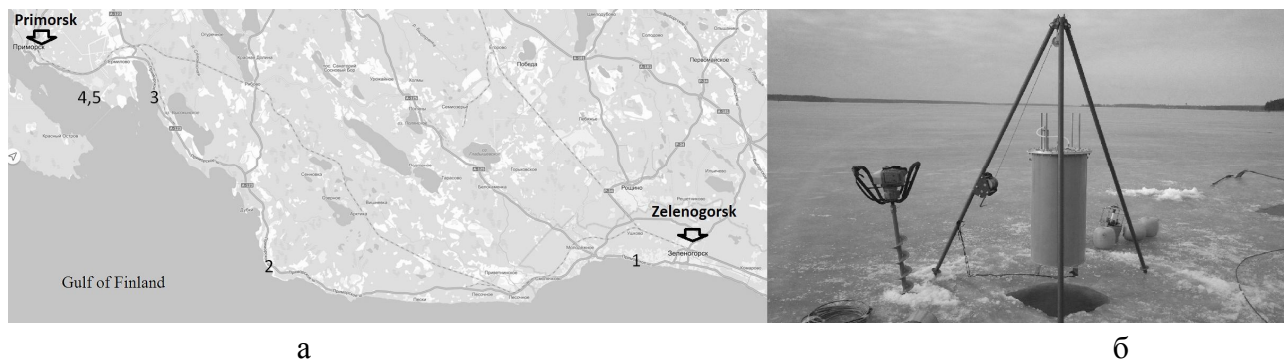


Рис. 12. Карта акватории Финского залива с точками забора проб воды (а) и фото погружного масс-спектрометра на льду Финского залива (б)

Получены калибровочные данные, позволившие выполнять абсолютные измерения. Проведены исследования пропускной способности мембраны. Тесты измерений капель с различным диаметром показали, что размер капель для данного типа нефти не вызывает какого-либо значительного изменения в результате измерений. Измерения концентрации нефти в морской воде показали перспективность использования погружных масс-спектрометров для экологического мониторинга работ на шельфе Арктики и в районах нефтеналивных терминалов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ФЦП Развития гражданской морской техники 2009–2016. Комплекс работ "Экомониторинг".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.П. Разработка нефтяных месторождений. ОАО "Издательство "Недра", 1998. 365 с.
2. Brkic B., France N., Taylor S. Oil-in-water monitoring using membrane inlet mass spectrometry // Anal. Chem. 2011. Vol. 83, no. 16. P. 6230–6236. Doi: 10.1021/ac2008042.
3. Проект развития порта Усть-Луга. Многоцелевой терминал. Оценка воздействия на окружающую среду. Доклад министерства транспорта. 2003. 87 с.
4. Инженерно-экологические изыскания для строительства СП 11-102-97. Гос. Строй России ГУП ЦПП. 2001. 42 с.
5. Hoch G., Kok B. A mass spectrometer inlet system for sampling gases dissolved in liquid phases // Archives of Biochem and Biophys. 1963. Vol. 101, no. 1. P. 160–170.
6. Freeborn S.S., Hannigan J., Greig F., Suttie R.A., MacKenzie H.A. A pulsed photoacoustic instrument for the detection of crude oil concentrations in produced water // Rev. Sci. Instrum. 1998. Vol. 69, no. 11. P. 3948–3952. Doi: 10.1063/1.1149204.

**Крыловский государственный научный центр,
Санкт-Петербург (Горбачкий В.В.)**

**АО "Научные приборы", Санкт-Петербург
(Елохин В.А., Николаев В.И., Еришов Т.Д.)**

**Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, Санкт-Петербург (Елизаров А.Ю.)**

Контакты: Елизаров Андрей Юрьевич,
a.elizarov@mail.ioffe.ru

Материал поступил в редакцию: 24.11.2015

RESEARCH DISSOLVED IN SEA WATER BY MEANS OF GAS MASS SPECTROMETER WITH MEMBRANE SEPARATOR INTERFACE

V. V. Gorbatsky¹, V. A. Elokhin², V. I. Nikolaev², T. D. Ershov², A. Yu. Elizarov³

¹Krylov State Research Center, Saint-Petersburg, Russia

²Scientific Instruments, Saint-Petersburg, Russia

³Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint-Petersburg, Russia

Underwater mass spectrometer has been used to detect and measure the concentration of oil in the sea water by measuring the concentrations of the three hydrocarbons: benzene, toluene and xylene in the area of specialized sea oil port of Primorsk in the Gulf of Finland in situ. Sample input seawater into the quadrupole mass spectrometer was monitored through the membrane interface with a silicone membrane. The resulting mass spectra demonstrated the ability to measure the concentration of oil in the sea water and determine the type of oil without sample preparation. We investigated the sensitivity of the mass spectrometer at different temperatures of sea water and the suspension of oil droplets of different diameters. It is shown that the use of a mass spectrometer with membrane separator interface allows to measure the concentration of hydrocarbons with high precision, which is currently not supported in commercially available monitors.

Keywords: mass spectrometer, pollution, express analysis, membrane ecology hydrocarbons, shelf, oil refining

REFERENCES

1. Zheltov Yu.P. *Razrabotka neftyanykh mestorozhdeniy* [Development of oil fields]. "Nedra" Publ., 1998. 365 p. (In Russ.).
2. Brkic B., France N., Taylor S. Oil-in-water monitoring using membrane inlet mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2011, vol. 83, no. 16, pp. 6230–6236. Doi: 10.1021/ac2008042.
3. *Proekt razvitiya porta Ust'-Luga. Mnogozelevoy terminal. Ozenka vozdeystviya na okruzhayuschuyu sredu.* Doklad ministerstva transporta [Project of development of the port of Ust-Luga. Multi-purpose terminal. Assessment of impact on environment. Report of the ministry of transport]. 2003. 87 p. (In Russ.).
4. *Inzhenerno-ekologicheskie izyskaniya dlya stroitel'stva SP11-102-97* [Engineering-ecological researches for construction of SP11-102-97]. Gos. Stroy Rossii GUP ZPP. 2001. 42 p. (In Russ.).
5. Hoch G., Kok B. A mass spectrometer inlet system for sampling gases dissolved in liquid phases. *Archives of Biochem and Biophys*, 1963, vol. 101, no. 1. pp. 160–170.
6. Freeborn S.S., Hannigan J., Greig F., Suttie R.A., MacKenzie H.A. A pulsed photoacoustic instrument for the detection of crude oil concentrations in produced water. *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, vol. 69, no. 11, pp. 3948–3952. Doi: 10.1063/1.1149204.

Contacts: *Elizarov Andrei Yurievich*,
a.elizarov@mail.ioffe.ru

Article received in edition: 24.11.2015