

# EKOROZVOJ

Ropné látky, frakcie a ich hodnotenie

## INDIKÁCIA ZNEČISTENIA PODZEMNÝCH VÔD ROPNÝMI LÁTKAMI ANALÝZAMI NEL

SAŽP, Štrbské pleso, marec 2016

*RNDr. Miroslav Holubec, CSc.,  
mholubec@gmail.com*

# Organické látky - rozdelenie podľa oxidovateľnosti

## Organické látky

Ľahko oxidovateľné

Ľahko a stredne oxidovateľné

Ľahko, stredne a ťažko oxidovateľné

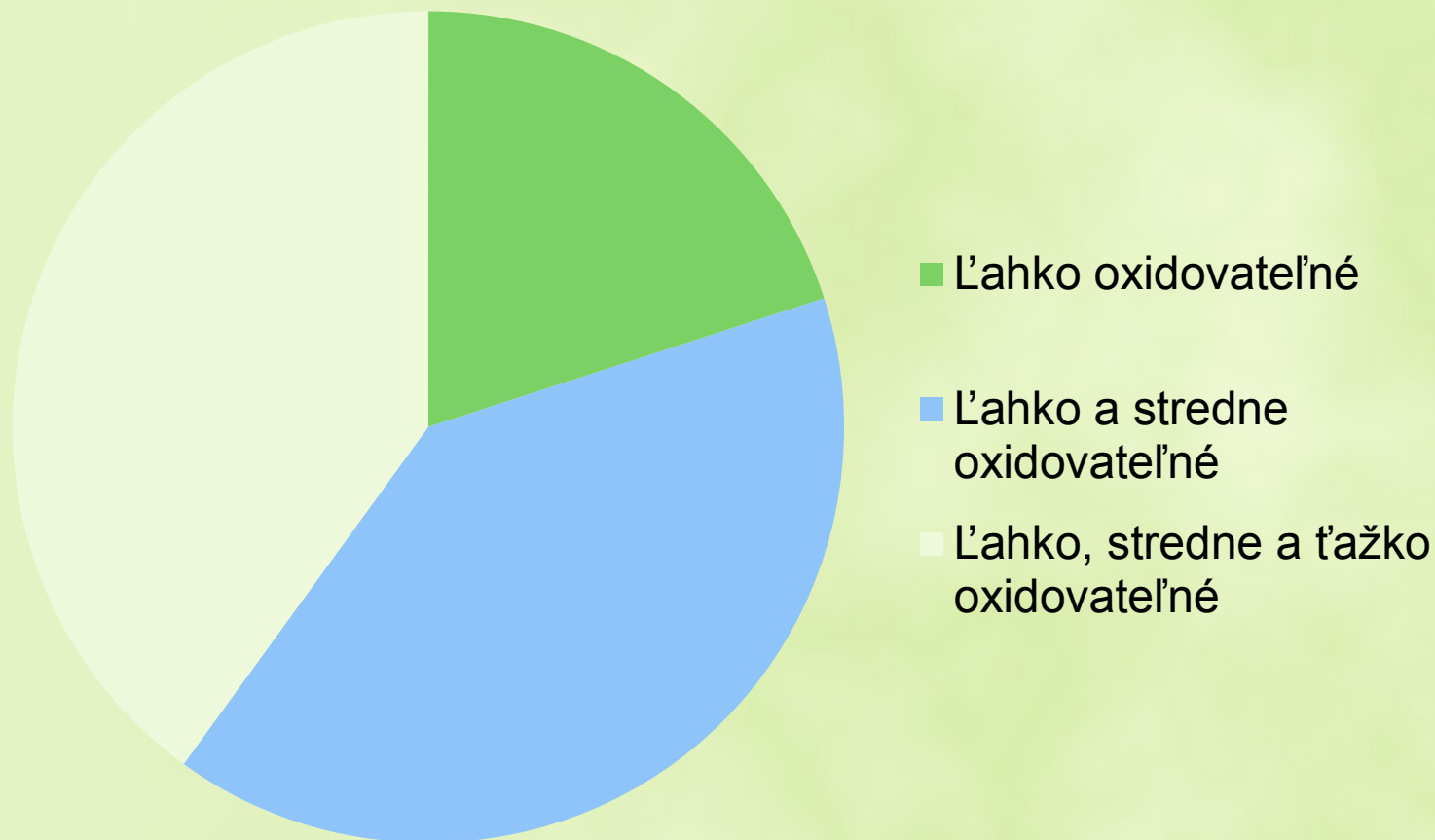
## Analýza

BSK5, CHSK Mn

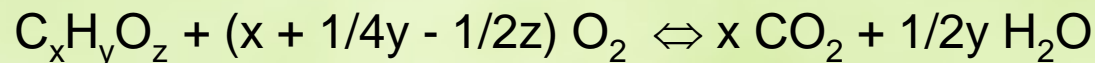
CHSK Mn?, CHSK Cr

CHSK Cr, TOC

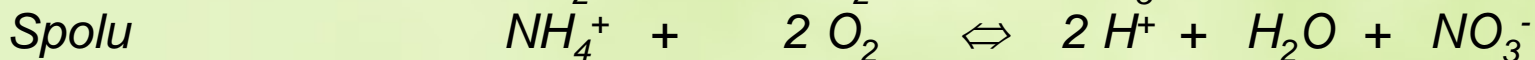
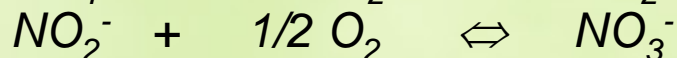
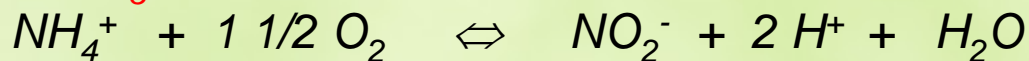
Podiel %



## Oxidácia organických látok



## Oxidácia $NH_4^+$ na $NO_2^-$ a $NO_3^-$



## Chemická spotreba kyslíka - CHSK (Mn, Cr)

## Teoretická spotreba kyslíka (TSK)

Teoretická spotreba kyslíka zlúčeniny  $C_cH_hCl_{Cl}N_nNa_{Na}O_oP_pS_s$  s relatívnou molekulovou hmotnosťou  $M_r$  sa môže vypočítať podľa vzorca (Pitter, 1990):

$$TSK = \frac{16[2c + 1/2(h - Cl - 3n) + 3S + 5/2P + 1/2Na - O]}{M_r}$$

## Priemerné oxidačné číslo uhlíka (POČU)

Látka zloženia  $C_5H_7NO_2$  bude mať POČU:

$$POČU = 4 - 2(10n / 5n) = 0$$

# Organické látky - rozdelenie podľa polarity

## Organické látky

Silne polárne

Polárne

Slabo polárne

Nepolárne

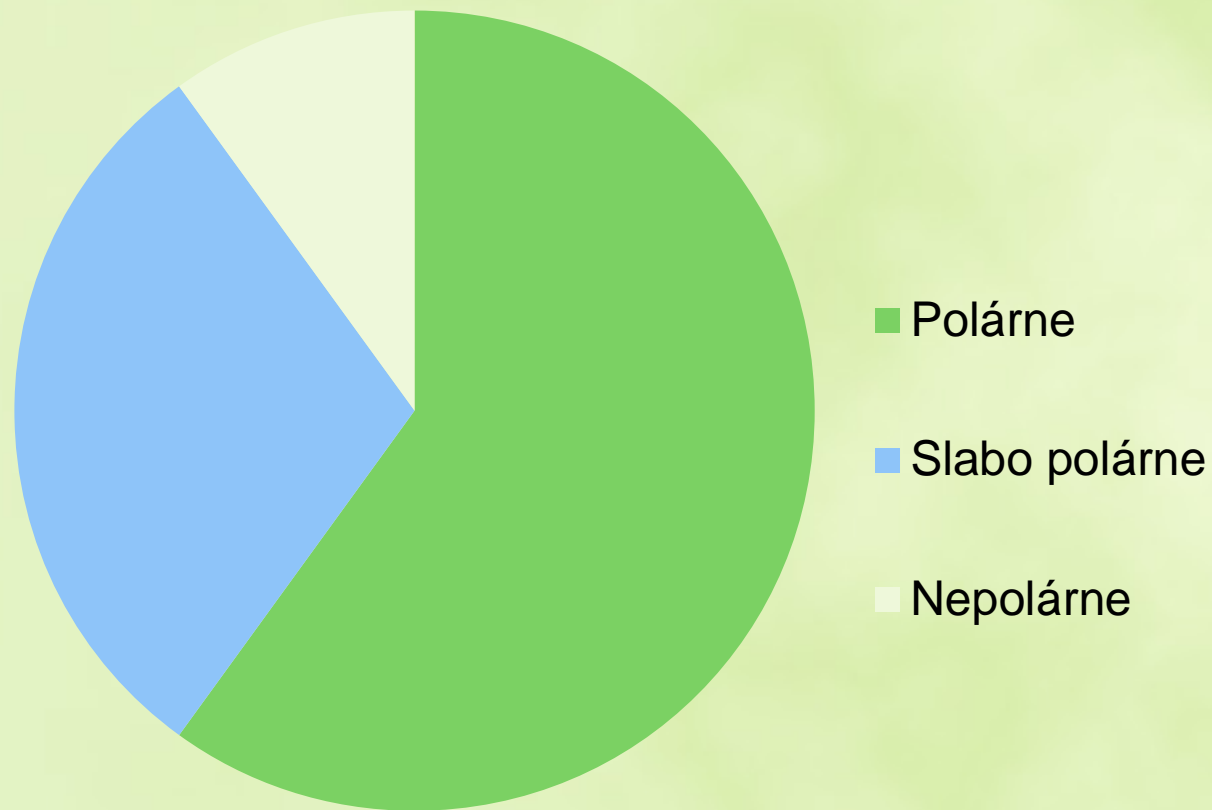
## Analýza

EL?, LC

EL, LC

NEL, GC

## Podiel



# Organické látky - rozdelenie podľa prchavosti

**Ľahko prchavé**

**GC-BTEX , VOC**

**Stredne prchavé**

**GC-BTEX, VOC**

**Neprchavé**

**PAU, iné analýzy**

# Ropné látky

## **Zahrňajú všetky skupiny uhľovodíkov :**

- n-alkány (sú prítomné vo všetkých podieloch ropy)
  - izoalkány
  - cykloalkány
- kondenzované uhľovodíky
  - aromatické uhľovodíky
- polykondenzované uhľovodíky
- kyslíkaté, sírne a dusíkaté látky( cykloalkánové kyseliny, sírovodík, merkaptány, cyklické a acyklické sulfidy, tiofény, deriváty benzotiofénu, pyridíny, chinolíny, karbazoly a ich hydrogenované analógy)
- zlúčeniny s kovmi v najťažších asfaltických podieloch (V, Ni, Na, Al, Si, Ca, Mo, Cu, Mg, Pb, Ag, Cr, Mn)

# Antropogénne zdroje

## Ropné produkty

- benzíny
- petrolej
- motorová nafta
- oleje a mazacie oleje
- mazut, asfalt
- rozpúšťadlá

# Analytické metódy

Základom je extrakcia do :

tetrachlórmetánu, ledonu 113 (1,1,2-trichlórfluóretán, freón), S 316 (polychlorotriflouretán)





**Sorbent s polárnou frakciou**

**Sorpcia na silikagéle, alebo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Eluát s nepolárnou frakciou - NEL**

**NEL UV spektroskopiou**

**CH = CH –**

**alifatické uhľovodíky**

**NEL IR spektroskopiou**

**CH<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub> – , CH<sub>3</sub> – CH<sub>2</sub> –**

**aromatické uhľovodíky**

**Gravimetria**

# Extrahované látky

| Zlúčenina                   | Prítomnosť v extrakte | Účinnosť odstránenia silikagélom % |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 2-etyl-1-hexanol            | áno                   | 95                                 |
| cyklohexanol                | nie                   | -                                  |
| dodekánová kyselina         | nie                   | -                                  |
| propyl dekanoát             | áno                   | 96                                 |
| fenol                       | nie                   | -                                  |
| 2,4,6-trichlórfenol         | nie                   | -                                  |
| benzaldehyd                 | áno                   | 100                                |
| 3-oktanón                   | áno                   | 98                                 |
| bis(2-chloroizopropyl) éter | áno                   | 100                                |
| n-oktán                     | áno                   | 1                                  |
| tetrachlóretylén            | áno                   | 1                                  |
| n-butylbenzén               | áno                   | 28                                 |
| naftalén                    | áno                   | 43                                 |
| 1,4-dichlórbenzén           | áno                   | 11                                 |
| hexachlór-1,3-butadién      | áno                   | 8                                  |
| lindan                      | áno                   | 75                                 |
| atrazín                     | áno                   | 100                                |
| kofein                      | nie                   | -                                  |

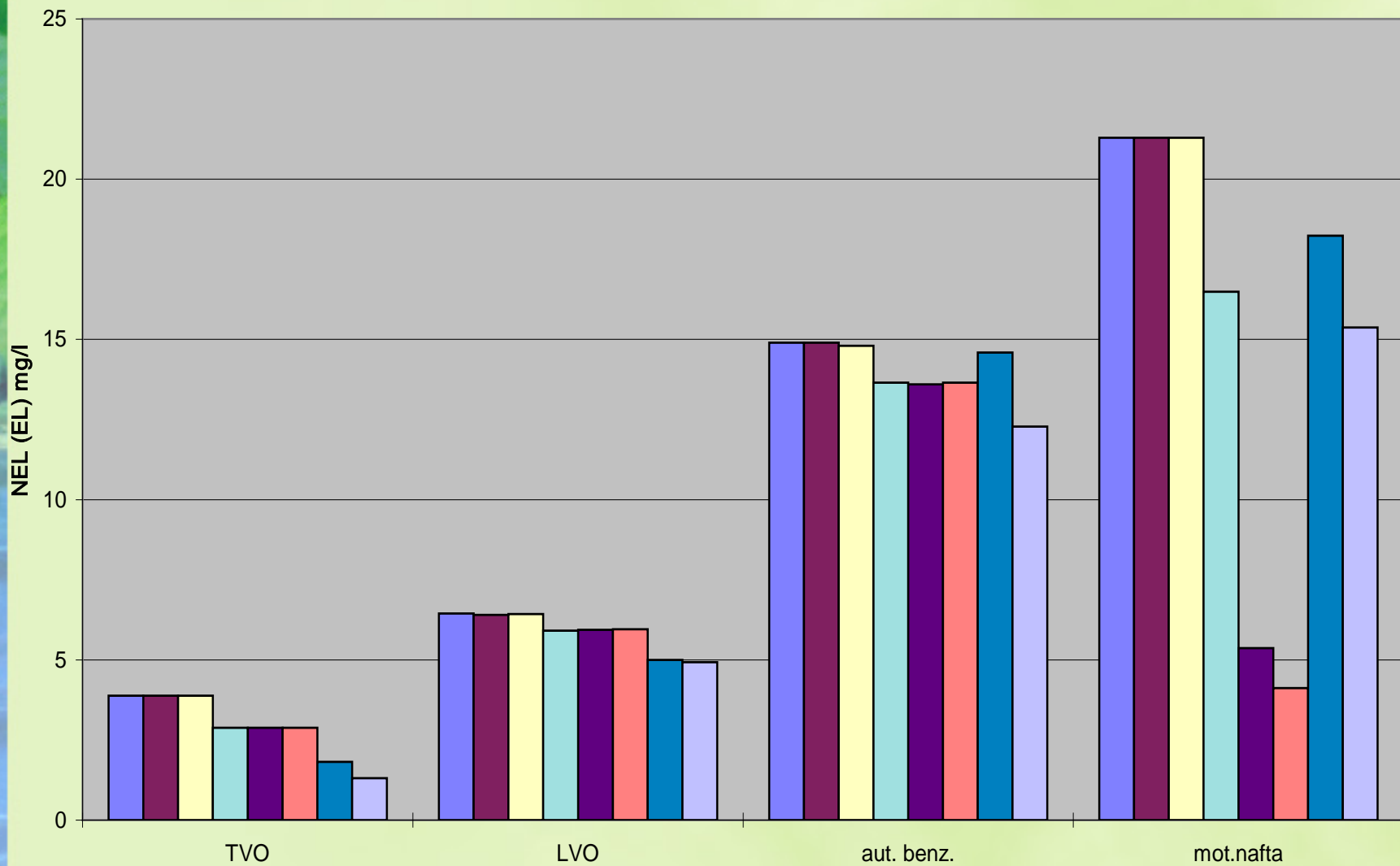
# Modelové vzorky ropných látok

- Na vtoku do kolón
- Na odtoku z kolón

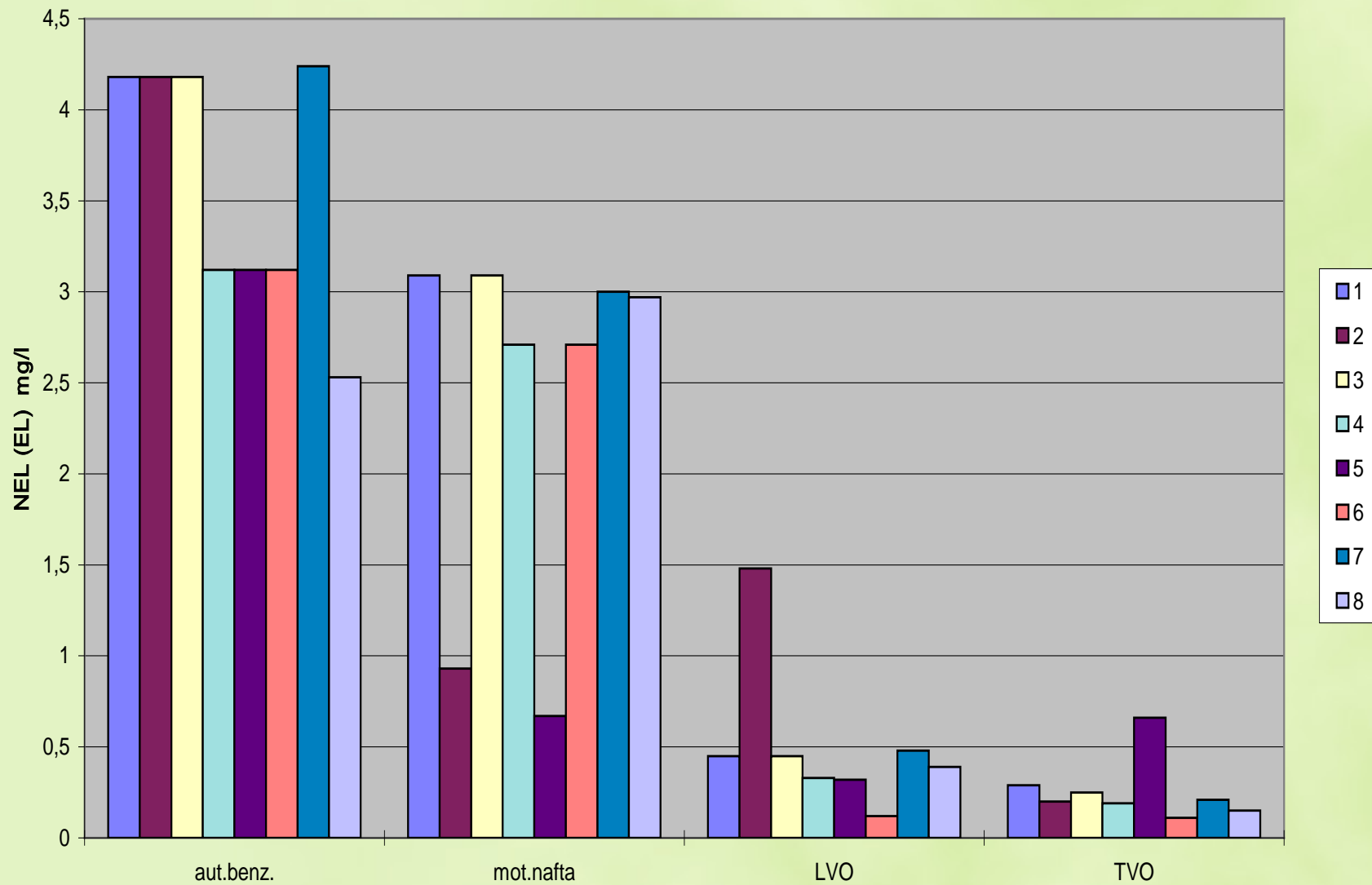
## Analýzy:

- 1. kalibračnej krivky pre príslušný ropný produkt bez odstránenia polárnej časti ako celkové extrahovateľné látky (EL) UV spektroskopiou
- 2. stanovenia príslušnej látky z pomeru  $A_2/A_3$  podľa Šedivého a analýzou celkových extrahovateľných látok (EL) UV spektroskopiou
- 3. stanovenia príslušnej látky z pomeru  $A_2/A_3$  podľa Homolu a analýzou EL UV spektroskopiou
- 4. kalibračnej krivky pre príslušný ropný produkt po odstránení polárnych látok sorpciou na silikagély (NEL) UV spektroskopiou
- 5. stanovenia príslušnej látky z pomeru  $A_2/A_3$  podľa Šedivého a analýzou NEL UV spektroskopiou
- 6. stanovenia príslušnej látky z pomeru  $A_2/A_3$  podľa Homolu a analýzou NEL UV spektroskopiou
- 7. stanovenia EL IR spektroskopiou
- 8. stanovenia NEL IR spektroskopiou.

# Vtok do kolón



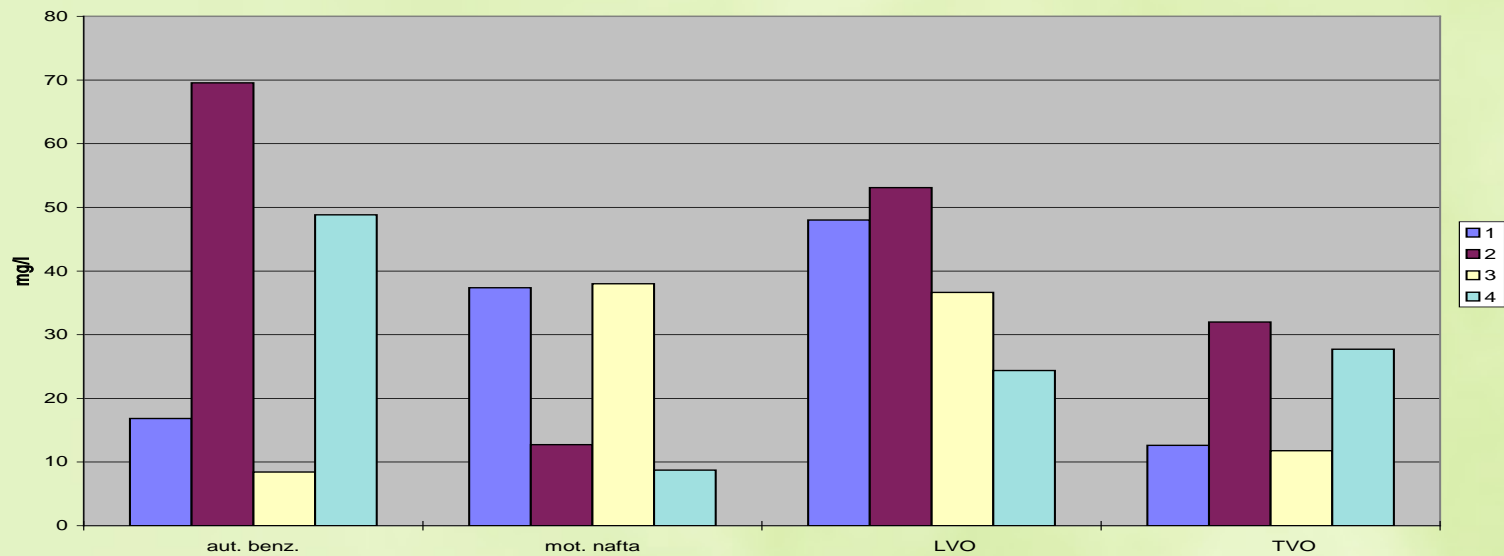
# Na odtoku z kolón



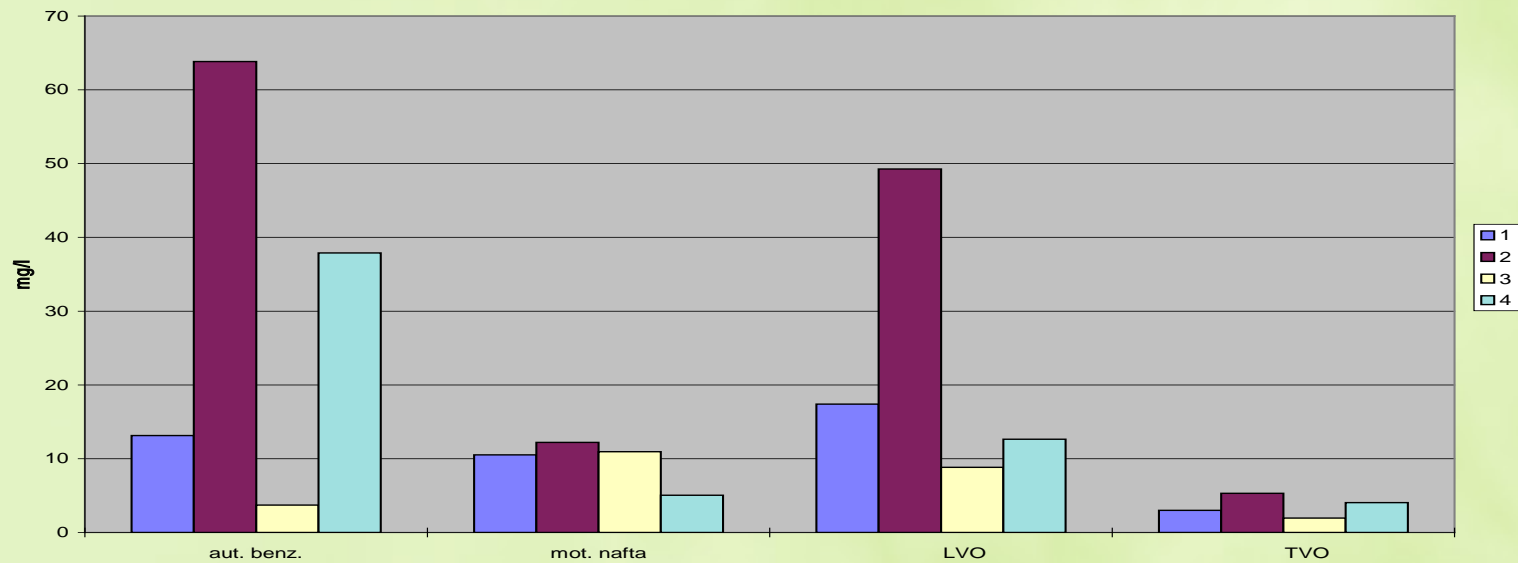
# Analýzy na GC

1. GC analýza hexánových extraktov a ich hodnotenie na celkovej plochy záznamu podľa kalibračnej krivky pre príslušnú látku
2. GC analýzy hexánových extraktov na základe plochy identických píkov pre danú látku
3. head space GC analýza hodnotená na základe celkovej plochy záznamu a kalibračnej krivky pre príslušnú látku
4. head space GC analýzou hodnotenou na základe plochy identických píkov pre danú látku.

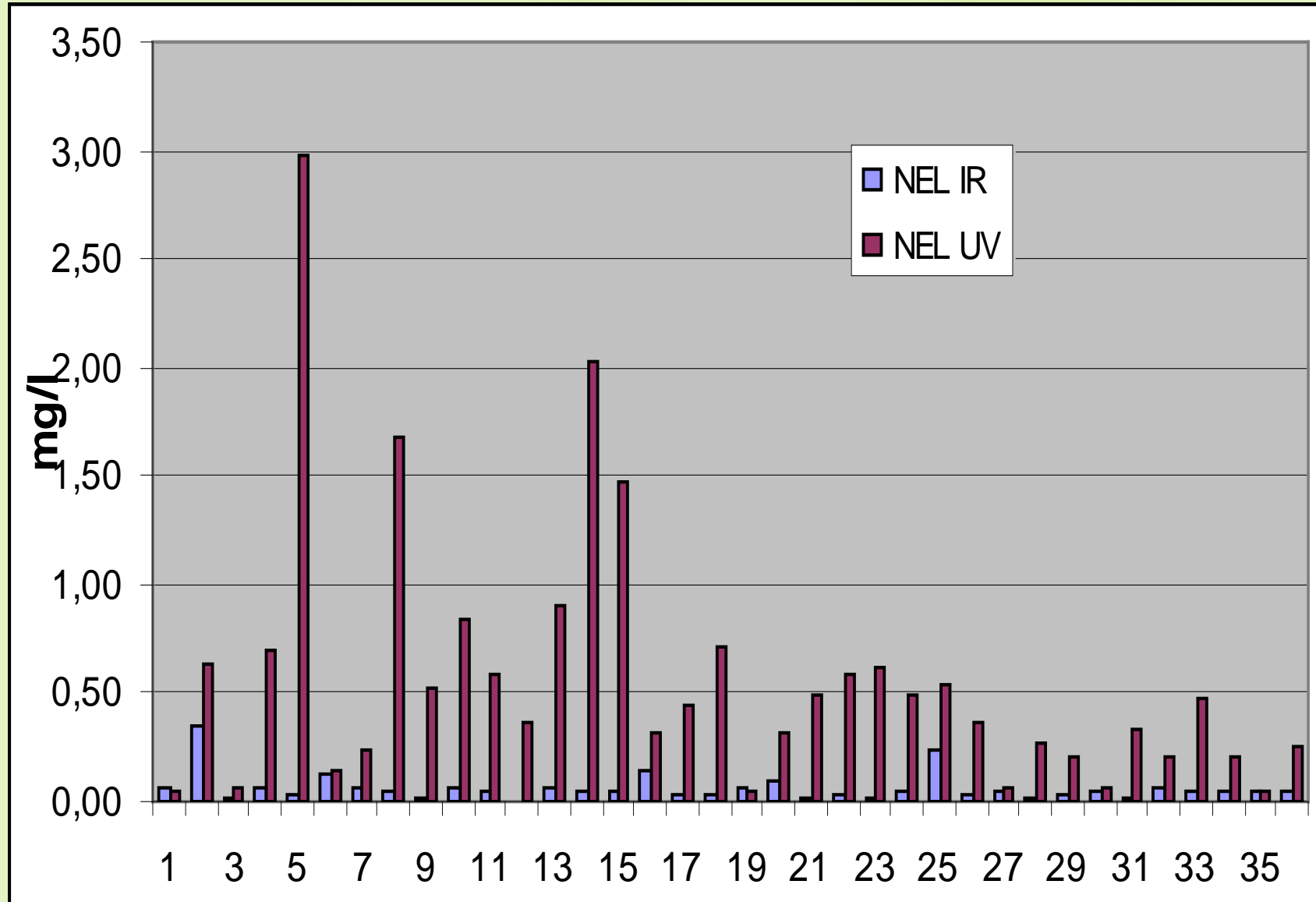
## Vtok do kolón



## Odtok z kolón

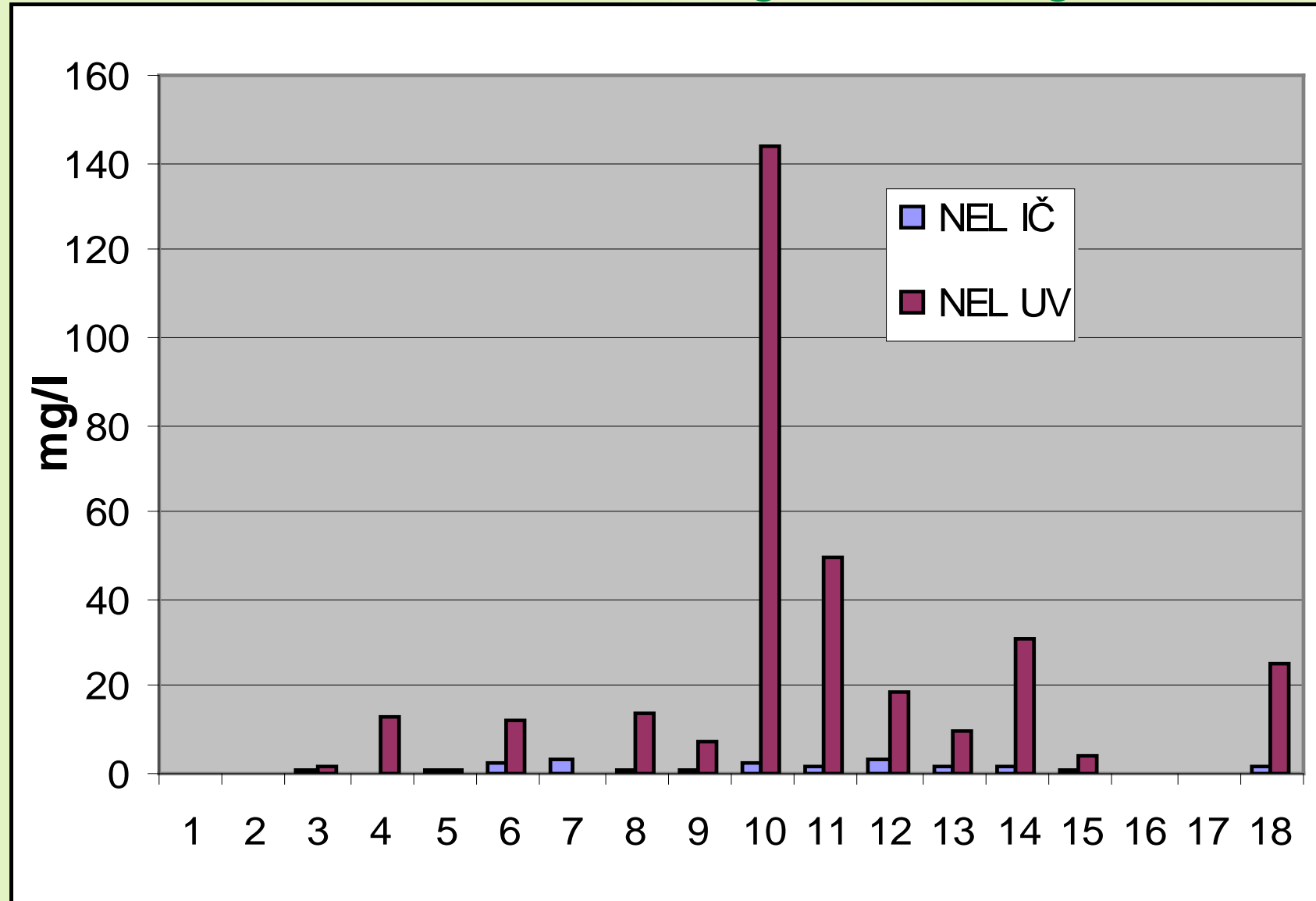


# Prírodné vzorky - Cunín





# Prírodné vzorky - Gbely



# GS/MS

- 1,2,3,5-tetrametylbenzén, 1,2,4,5 – tetrametylbenzén, 1,3-dietyl-5-metylbenzén, 1,3-dietyl-4-metylbenzén, 1-etyl-2,4,5-trimetylbenzén, 1,2,3,4-tetrahydro-5-metyl-naftalén, 2-metyl-naftalén, 1-metyl-naftalén, 2,3-dihydro-1,1,3-trimetyl-1H-indén, 1,6-dimetyl-naftalén, 1,7-dimetyl-naftalén, difenylmetán, 1,3-dimetyl-naftalén, 2,7-dimetyl-naftalén, 1,4-dimetyl-naftalén, 2-metyl-1,1'-bifenyl, 1,6,7-trimetyl-naftalén, 1,4,5-trimetyl-naftalén, dibenzofurán, 2,3,6-trimetyl-naftalén, 2,4,6-trimetyl-naftalén, flourén, 3,3'-dimetylbifenyl, 2-metylflourén, 1-metylflourén, fenantrén, 2-metylfenantrén, 2-metylantracén, 1-metylantracén.

## Porovnanie analytických metód pre odpadové vody (Tolgyessy, 2014)


| Producent                       | Číslo odberu | NEL <sub>UV</sub> [mg/l] | NEL <sub>IC</sub> [mg/l] | C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> [mg/l] | Počet id. zl./uhl'. zl.* | Špecifické znečistenie  |
|---------------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--|--------------------------|---|
| Volkswagen SK, Bratislava       | 1            | 0,02                     | <0,02                    | <0,1                                     | 12/0                     | hexa(metoxymetyl)melamín, monometyl monobutyl tetraetylén glykol                    |
|                                 | 2            | <0,02                    | 0,02                     | <0,1                                     | 14/0                     |   |
| Slovnaft Bratislava, D0020PVA   | 1            | 0,02                     | 0,03                     | <0,1                                     | 7/1                      | ---   |
|                                 | 2            | 0,03                     | 0,08                     | <0,1                                     | 41/25                    | aromatické uhl'ovodíky  |
| Slovnaft Bratislava, W6040PVB   | 1            | <0,02                    | 0,04                     | <0,1                                     | 0/0                      | ---   |
|                                 | 2            | <0,02                    | 0,04                     | <0,1                                     | 44/33                    | aromatické uhl'ovodíky  |
| Duslo, OZ Istrochem, Bratislava | 1            | 0,04                     | 0,06                     | 0,12                                     | 32/0                     | benzotiazolové zlúčeniny, pesticídy (triazíny)                                      |
|                                 | 2            | 0,05                     | 0,04                     | <0,1                                     | 37/1                     |   |
| Continental Matador Púchov      | 1            | 0,03                     | 0,12                     | <0,1                                     | 5/0                      | benzotiazolové zlúčeniny (benzotiazol, 2-metylbenzotiazol, 2-(metyltio)benzotiazol) |
|                                 | 2            | 0,10                     | 0,03                     | <0,1                                     | 30/0                     |   |
| Chemolak Smolenice              | 1            | 0,11                     | 0,14                     | <0,1                                     | 24/1                     | fosfátové zlúčeniny (tributyl fosfát, 2-butoxyetanolfosfát (3:1)...) )              |
|                                 | 2            | 0,02                     | 0,03                     | <0,1                                     | 16/2                     |   |
| Duslo Šaľa                      | 1            | 0,02                     | 0,11                     | <0,1                                     | 9/2                      | benzotiazolové zlúčeniny (2-metylbenzotiazol, 2-(metyltio)benzotiazol)              |
|                                 | 2            | 0,13                     | 0,09                     | <0,1                                     | 48/5                     |   |
| NCHZ Nováky                     | 1            | 1,04                     | 0,18                     | 0,24                                     | 12/1                     | N,N-dimetylcyklohexylamín, 2-etyl-1-hexanol, bis(2-chlóretoxy)metán                 |
|                                 | 2            | 0,26                     | 0,11                     | <0,1                                     | 13/0                     |   |
| ZSNP Žiar nad Hronom            | 1            | 0,08                     | 0,55                     | <0,1                                     | 1/0                      | ---   |
|                                 | 2            | <0,02                    | 0,02                     | <0,1                                     | 6/2                      |   |
| Petrochema Dubová               | 1            | 0,06                     | 0,25                     | <0,1                                     | 1/0                      | ---<br>aromatické uhl'ovodíky   |

|  |   |       |       |      |      |                                    |
|--|---|-------|-------|------|------|------------------------------------|
| U.S. Steel Košice                            | 1 | 0,03  | 0,09  | <0,1 | 2/1  | ---                                |
|  | 2 | 0,07  | 0,05  | <0,1 | 10/0 |                                    |
| Rudné bane, Spišská<br>Nová Ves,<br>H0380RSE | 1 | <0,02 | 0,03  | <0,1 | 0/0  | aromatické uhľovodíky              |
|  | 2 | 0,02  | 0,71  | <0,1 | 12/6 |                                    |
| Rudné bane, Spišská<br>Nová Ves, H1080PSE    | 1 | 0,02  | 0,09  | <0,1 | 2/0  | aromatické a alifatické uhľovodíky |
|  | 2 | 0,02  | 0,02  | <0,1 | 10/6 |                                    |
| Štrkopiesky<br>Batizovce,<br>P0075PSG        | 1 | <0,02 | <0,02 | <0,1 | 3/1  | ---                                |
|  | 2 | <0,02 | 0,04  | <0,1 | 6/2  |                                    |
| Štrkopiesky<br>Batizovce, P0075PSF           | 1 | 0,08  | <0,02 | <0,1 | 1/0  | ---                                |
|  | 2 | <0,02 | 0,03  | <0,1 | 3/0  |                                    |
| Kord Slovakia,<br>Bánovce n/ Bebravou        | 1 | 0,05  | 0,11  | <0,1 | 2/0  | ---                                |
|  | 2 | 0,02  | 0,08  | <0,1 | 2/0  |                                    |
| ÚČOV Bratislava –<br>Vrakuňa**               | 1 | ---   | 0,03  | <0,1 | 3/0  | ---                                |
|  | 2 | ---   | 0,05  | <0,1 | 8/0  |                                    |
| ČOV Košice**                                 | 1 | ---   | <0,02 | <0,1 | 4/0  | ---                                |
|  | 2 | ---   | 0,03  | <0,1 | 3/0  |                                    |
| ČOV Prešov**                                 | 1 | ---   | 0,02  | <0,1 | 2/0  | ---                                |
|  | 2 | ---   | 0,05  | <0,1 | 6/0  |                                    |
| ČOV Námestovo**                              | 1 | ---   | 0,02  | <0,1 | 1/0  | ---                                |
|  | 2 | ---   | <0,02 | <0,1 | 2/0  |                                    |
| ČOV Zvolen**                                 | 1 | ---   | 0,06  | <0,1 | 8/1  | ---                                |
|  | 2 | ---   | 0,04  | <0,1 | 2/0  |                                    |
| ČOV Vranov nad<br>Topľou**                   | 1 | ---   | 0,03  | <0,1 | 1/0  | ---                                |
|  | 2 | ---   | <0,02 | <0,1 | 4/1  |                                    |

\* Počet všetkých identifikovaných zlúčenín/ z toho počet uhľovodíkových zlúčenín.

# ZÁVER

- Ukazovatele NEL a uhľovodíky  $C_{10} - C_{40}$  sú len indikátormi možného znečistenia ropnými látkami a na presnejšie určenie znečisťujúcich látok je potrebné použiť kvalitatívnu organickú analýzu (GC-MS).
- Indikačné analýzy majú stále veľký význam pri posudzovaní znečistenia
- Aj pri rešpektovaní štandardizovaných postupov sú možné rozličné hodnotenia a preto je nevyhnutné, aby pri interpretácii výsledkov bol zohľadnený aj použitý analytický postup.
- V rámci posudzovania znečistenia obmedzovať sa nemožno obmedziť len na jeden druh analýz, ale je nevyhnutná kombinácia viacerých analytických postupov a samozrejme aj ich správna interpretácia
- Analýzy v IR oblasti spektra poskytujú často nižšie hodnoty ako analýzy v UV oblasti, preto ich preferovanie v prípade posudzovania znečistenia uhľovodíkmi je neopodstatnené a môže byť veľmi zavádzajúce.

- 
- Analýzy na GC nie sú vhodné pre posudzovanie veľkých zmesí látok a environmentálnych vzoriek, ale sú veľmi vhodné pre identifikáciu a stanovenie jednotlivých látok.
  - Ukazovatele NEL a uhľovodíky  $C_{10} - C_{40}$  sú len indikátormi možného znečistenia ropnými látkami a na presnejšie určenie znečisťujúcich látok je potrebné použiť kvalitatívnu organickú analýzu (GC-MS)

Ďakujem za pozornosť