

Identifikation af olie- produkter i jord med GC-FID



Jordprøven ekstraheres med pentan efter Reflab 1 eller Reflab 4 metoden. Pentanekstraktet analyseres efterfølgende på GC-FID, og det er herefter ofte muligt at identificere olietypen ud fra mønstret i kromatogrammet samt ud fra kogepunktsintervallet. Ved ekstraktion efter Reflab 1 metoden kan der ekstraheres oliekomponenter op til n-C35 svarende til et kogepunkt på ca. 490°C. Ved ekstraktion efter Reflab 4 metoden kan der ekstraheres oliekomponenter op til n-C40 svarende til et kogepunkt på ca. 520°C. Olieprodukter, der typisk kan identificeres ud fra mønstret i kromatogrammet samt kogepunktsintervallet, er benzin, terpentin, petroleum, gasolie, motorolie / smøreolie og tjære / asfalt. Endvidere kan det ofte vurderes, hvorvidt en del af det totale indhold af kulbrinter kan have naturlig oprindelse. Typiske kromatografiske karakteristika for de nævnte olieprodukter gennemgås i det nedenstående, og eksempler på kromatogrammer for det pågældende olieprodukt kan ses på de følgende sider. De tre interne standarder brombenzen, o-terphenyl og squalen er markeret på alle kromatogrammer.

Letskogende olieprodukter

Benzin:

I kromatogram 1 vises en benzinstandard. Det ses, at benzinfraaktionen primært koncentrerer sig i kogepunktsintervallet 70–200°C. Dette betyder, at benzin hovedsageligt består af letflygtige komponenter. Ved sammenligning med kendte kogepunkter for n-alkaner (se tabel 1) kan disse flygtige komponenter altså tilskrives kulbrinter op til ca. C12, men primært består benzin af benzen, toluen, ethylbenzen, m-xylen, p-xylen og o-xylen samt C9- og C10-aromater.

Mellemkogende olieprodukter

Gasolie:

Kromatogram 2 viser en gasolie. Det ses, at mønstret er meget forskelligt fra mønstret i benzinstandarden. De høje toppe er alkaner. Da gasolien ligger senere i kromatogrammet betyder det, at den har et højere kogepunkt end benzinen. Den her viste gasolie har et kogepunkt i intervallet 215–450°C svarende til et indhold af kulbrinter fra C12 til C30 – jf. tabel 1. Ud fra mønstret er det ofte muligt at bestemme, hvorvidt gasolien er nedbrudt. Her kigges bl.a. på antallet og størrelsen af alkantoppene samt deres indbyrdes forhold. Jo færre og jo mindre alkantoppe, desto mere nedbrudt er gasolien. Kromatogram 3 viser en fuldstændig nedbrudt gasolie.

Petroleum:

Kromatogrammet for en petroleumstandard kan ses på kromatogram 4. Det ses, at petroleum har samme form som eksempelvis en gasolie, men den koger ved lavere temperatur og ligger inden for et meget smallere område i kromatogrammet – det vil sige har et mindre kogepunktsinterval. Kogepunktsintervallet er typisk 100–250°C svarende til en sammensætning af kulbrinter fra C7 til C14 – jf. tabel 1. Endvidere ses der ikke det samme karakteristiske alkanemønster som for en gasolie.

Terpentin:

Kromatogram 5 viser en terpentinstandard. Det ses, at terpentin ligger i et endnu smallere område af kromatogrammet end petroleum. Kogepunktsintervallet er typisk 100–200°C.

Højtkogende olieprodukter

Motorolie / smøreolie:

Kromatogram 6 viser en motorolie. Motorolie er højtkogende og er ellers uden de typiske træk, som en gasolie har. Den her viste motorolie har et kogepunkt i intervallet 340–520°C svarende til en sammensætning af kulbrinter fra C20 og op efter. Kromatogrammet for en smøreolie kan ses i kromatogram 7. Det ses, at både kogepunktsinterval og facon er næsten identisk med motoroliens. Kromatogram 8 viser en fuelolie. Det ses, at fuelolien kogepunktsmæssigt ligner motorolien. De høje toppe er alkaner. En nedbrudt fuelolie vil ligne en motorolie, da alkanerne her vil være

væk. Generelt kan siges om mange af de tunge olietyper, at de er uden særlige kendetegn, udover at de er tungtkogende, og det er derfor ikke muligt at skelne dem fra hinanden.

Tjære/asfalt:

En frisk tjære indeholder hovedsageligt BTEX'er og PAH'er og findes således over hele kromatogrammet. Ved en tjæreforurening, der har ligget igennem længere tid, vil BTEX'erne og de letteste af PAH'erne typisk være fordampet/udvasket, og et kromatogram for en ikke frisk forurening kan se ud som vist i kromatogram 9, hvor kun de tungeste og mindst vandopløselige af PAH'erne ses. En tjæreforurening findes ofte i kombination med en motorolie-/smøreolie-forurening, og kromatogram 10 viser, hvordan sådan en blandingsforurening kan se ud.

Naturligt forekommende kulbrinter

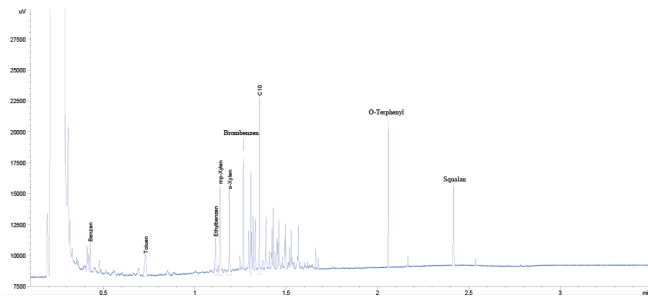
I råolie er n-alkanerne de karakteristiske forbindelser. Derfor er de også karakteristiske i de fleste olieprodukter, bortset fra de mest flygtige produkter som eksempelvis benzin. n-Alkanfordelingen er i typiske olieprodukter præget af, at to naboforbindelser i den homologe række – fx n-C26 og n-C27 – forekommer i næsten lige stor koncentration, og at en ændring er jævnt fordelt, således at der fremkommer en karakteristisk klokkeformet fordeling – jf. kromatogram 2. I biologisk materiale er der også n-alkaner til stede. Karakteristisk for de biogene n-alkaner er, at der er en kraftig overrepræsentation af de ulige kædelængder – altså n-C26 < n-C27. Dette faktum benyttes indledningsvist til at vurdere, om naturligt forekommende kulbrinter med rimelighed kan forventes at bidrage til den totale sum af kulbrinter i jordprøven. Er det tilfældet, udpeges om muligt karakteristiske ikke-petrogene forbindelser ud fra en visuel bedømmelse af kromatogrammet. Phytosteroler forekommer i stort set alle planter, og den hyppigst forekommende af disse, sitosterol, kan således anvendes som markør for, hvorvidt der er bidrag fra naturligt forekommende kulbrinter. Dette afgøres på baggrund af en GC-MS analyse, hvorefter det totale indhold af kulbrinter kan korrigeres for biogene kulbrinter ved subtraktion af det samlede indhold af phytosteroler, som skønnes at være alle enkelttoppe med retentionstid fra og med sitosterol. Denne fremgangsmåde tillader imidlertid kun delvis korrektion for biogene kulbrinter, og typisk vil kun ca. 10–40% af summen af kulbrinter i intervallet n-C20 – n-C40 kunne tilskrives kulbrinter med sandsynliggjort biogen oprindelse. Kromatogrammet for en ikke forurenet muldjord ekstraheret med pentan / acetone kan ses i kromatogram 11. Kulbrintemønstret er tydeligt forskelligt fra de hidtil beskrevne olieprodukter, hvilket gør, at det virker sandsynligt at tro, at der ikke er tale om et olieprodukt i prøven.

Letflygtige C5-forbindelser: Andre kulbrinter, som optræder med et meget karakteristisk mønster i kromatogrammet, kan være visse letflygtige C5-forbindelser. Der er sandsynligvis tale om pentanoner og pentanaler, som formentlig har naturlig oprindelse. Et eksempel på deres karakteristiske to toppe kan ses i kromatogram 12.

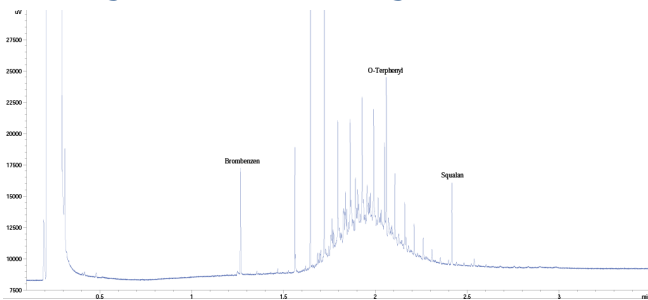
For alle tidligere viste standarder gælder, at de er fremstillet af friske blandinger, samt at de ikke er blandingsprodukter. En rigtig prøve, der indeholder et eller flere af ovennævnte produkter kan resultere i et kromatogram, der ser meget anderledes ud – se f.eks. kromatogram 13. Dette kan skyldes nedbrydning, fordampning, udvaskning eller lignende. Ydermere kan en identifikation blive vanskeliggjort af, at der ikke er en skarp afgrænsning af, hvor i kromatogrammet de enkelte produkter findes. Identifikation af olieprodukter vil således altid bero på en subjektiv vurdering af det pågældende kromatogram.

Kromatogrammer

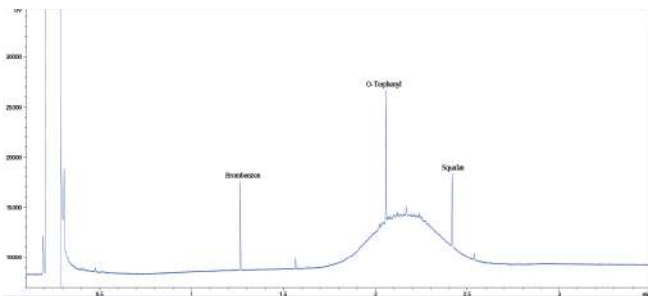
Kromatogram 1: Benzinstandard



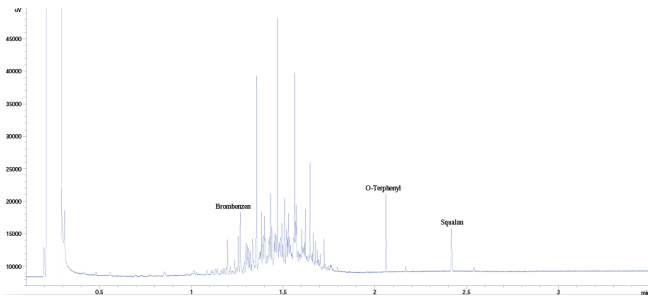
Kromatogram 2: Ikke-nedbrudt gasolie



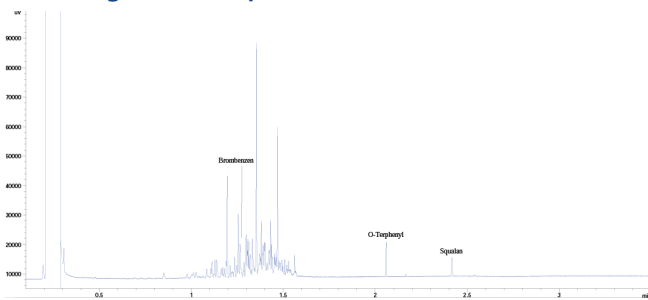
Kromatogram 3: Nedbrudt gasolie



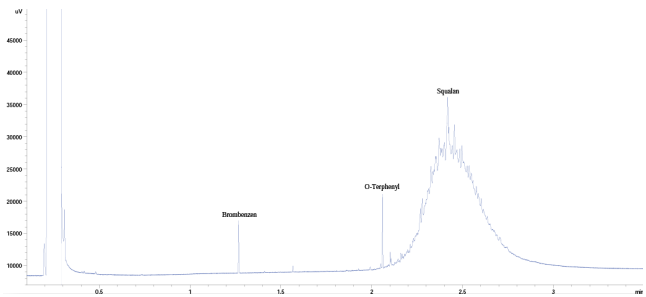
Kromatogram 4: Petroleumsstandard



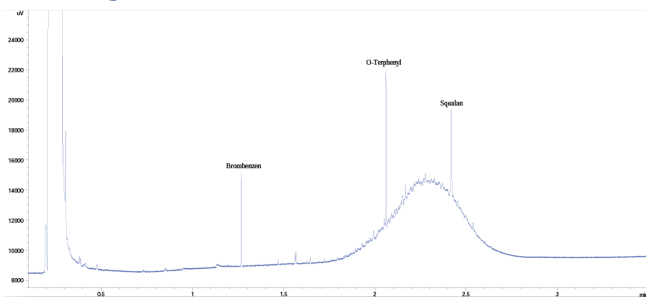
Kromatogram 5: Terpentinstandard



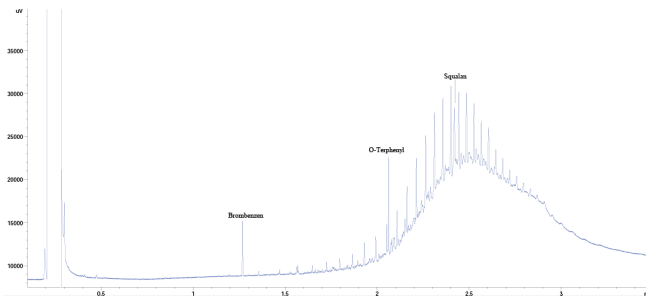
Kromatogram 6: Motorolie



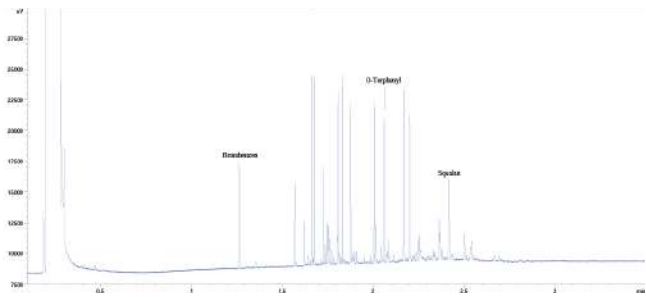
Kromatogram 7: Smøreolie



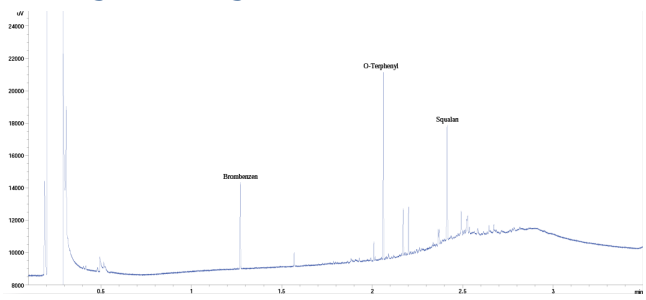
Kromatogram 8: Fuelolie



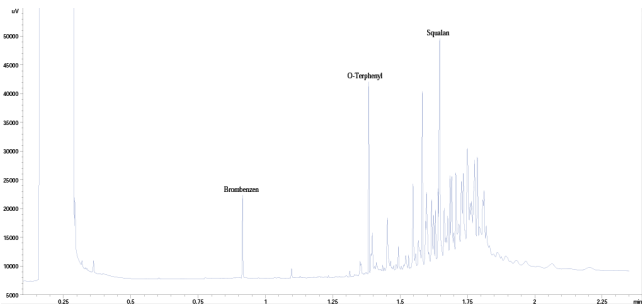
Kromatogram 9: Ikke frisk tjæreforurening



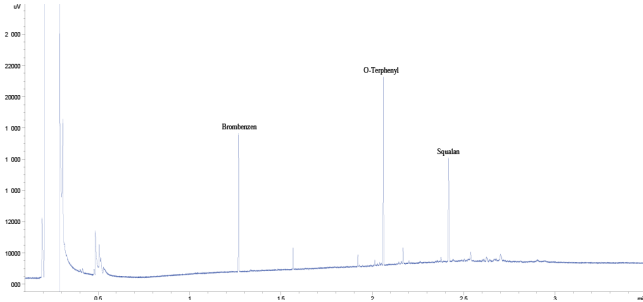
Kromatogram 10: Motorolie/smøreolie – tjære/asfalt blandingsforurening



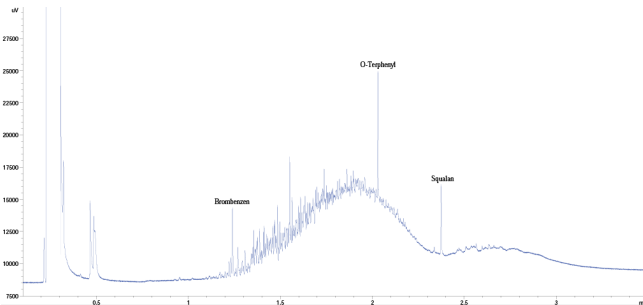
Kromatogram 11: Ikke forurenet muldjord ekstraheret med pentan / acetone



Kromatogram 12: Letflygtige C5-forbindelser



Kromatogram 13: Blandingsforurening bestående af letflygtige C5-forbindelser, nedbrudt gasolie og motorolie/smøreolie



Tabel 1: Kogepunkter for n-alkaner med fra 6 til 44 kulstofatomer

De interne standarder er placeret i tabellen ud fra hvor i kromatogrammet, de er. Ud fra tabellen kan olieprodukternes omtrentlige kogepunktsintervaller estimeres ved sammenligning af kromatogrammets kulbrinter med en n-alkan standard blanding.

Antal C atomer	Kogepunkt / °C
6	69
7	98
8	126
9	151
Brombenzen (intern standard)	156
10	175
11	196
12	216
13	235
14	253
15	271
16	287
17	302
18	317
19	331
O-Terphenyl (intern standard)	337
20	344
21	356
22	369
23	380
24	391
25	402
26	412
Squalan (intern standard)	-
27	422
28	432
29	441
30	450
31	459
32	468
33	476
34	483
35	491
36	498
37	505
38	512
39	518
40	525
41	531
42	537
43	543
44	548

Kontaktinformation

Hvis du har spørgsmål om identifikation af olieprodukter, er du meget velkommen til at kontakte os:

Tlf: +45 7022 4267

G30@eurofins.dk



Eurofins Miljø A/S
Ladelundvej 85
6600 Vejen
www.eurofins.dk

Om os
Eurofins Scientific er verdens førende laboratorievirksomhed inden for fødevarer, miljø, pharma og forbrugerprodukter. Eurofins har laboratorier i hele verden, hvor mere end 50.000 ansatte udfører laboratorieanalyser og services af højeste kvalitet.