

Judyta KOSIŃSKA¹, Grzegorz BOCZKAJ¹, Joanna GUDEBSKA², Marian KAMIŃSKI^{1,*}

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

² Grupa LOTOS S.A. 80-718 Gdańsk, ul. Elbląska 135,

*Autor do korespondencji: e-mail: markamin@pg.gda.pl

Fingerprinting niskolotnych frakcji i produktów naftowych techniką cienkowarstwowej chromatografii cieczowej (TLC) w identyfikacji przecieków procesowych oraz skażenia środowiska

Streszczenie: Podczas eksploatacji instalacji technologicznych może dochodzić do rozszczelnień prowadzących do przecieków, tak, zanieczyszczeń wód procesowych, jak i wzajemnego zanieczyszczania strumieni procesowych. Tego typu zakłócenia mają miejsce przede wszystkim w przypadku wymienników ciepła, gdzie strumienie wsadów lub wód chłodzących odbierają ciepło od strumieni procesowych. Pojawienie się tam nieszczelności prowadzi do zanieczyszczania strumieni procesowych wodą, lub wód procesowych składnikami strumieni procesowych, albo wzajemnej kontaminacji strumieni procesowych. To najczęściej czyni produkt naftowy nieprzydatny użytkowo, albo znacznie utrudnia, lub uniemożliwia recyrkulację wód procesowych. Następuje konieczność zatrzymania odpowiedniej instalacji, znalezienia miejsca nieszczelności i jej usunięcia. W przypadku złożonej konfiguracji instalacji i krzyżowania się wielu strumieni procesowych ustalenie lokalizacji nieszczelności jest niezwykle trudne. Jednocześnie, w przypadku stwierdzenia nieszczelności, konieczne jest szybkie ustalenie jej miejsca. Zastosowanie do tego celu znajdują głównie techniki i metodyki analityki technicznej o niskiej czasochłonności i znacznej prostocie wykonania. Najważniejsza jest identyfikacja źródła zanieczyszczenia, a dokładne określenie stężenia ma znaczenie drugorzędne.

W pracy zbadano możliwość zastosowania stosunkowo prostej i szybkiej procedury przygotowania próbki, rozdzielania grup składników techniką cienkowarstwowej chromatografii cieczowej (TLC), wizualizacji w świetle UV 254 oraz 360 nm i analizy porównawczej cech plamek na płytkach TLC do określenia rodzaju niskolotnego materiału ropopochodnego stanowiącego zanieczyszczenie wód procesowych, lub wyciek z instalacji w rafinerii ropy naftowej. Procedura obejmuje odwadnianie próbek i kilkietapowe rozwijanie chromatogramów cienkowarstwowych materiału stanowiącego przeciek oraz materiałów podejrzanych o jego istotę, wykonywane raz w kierunku rosnącej oraz po raz drugi - malejącej siły elucyjnej eluentu. Wizualne porównywanie w świetle UV barwy, kształtu, a także wielkości plamek, po dozowaniu i po każdym etapie elucji pozwala na bardzo wysoce prawdopodobną identyfikację źródła przecieku, lub skażenia środowiska. W wyniku badań stwierdzono, że metodyka ta pozwala w praktyce na uzyskanie wysokiego stopnia pewności co do identyfikacji zanieczyszczenia i wskazania materiału porównawczego będącego jego źródłem. Skuteczność metodyki potwierdzono w zastosowaniu do źródła skażenia wód technologicznych w rafinerii ropy naftowej, a także w przypadku skażenia środowiska naturalnego niskolotnymi produktami naftowymi. Opisano sposób wykonania poszczególnych etapów badania oraz warunki, jakie muszą zostać spełnione aby efektywność identyfikacji była jak najwyższa. W konsekwencji, zaproponowana metodyka może być także bardzo przydatna dla identyfikacji źródła zanieczyszczenia środowiska naturalnego niskolotnymi naftowymi strumieniami, lub produktami naftowymi, tak wód, jak gleb i osadów dennych, szczególnie jeżeli dysponujemy materiałem porównawczym.

Słowa kluczowe: chromatografia cienkowarstwowa – TLC, niskolotne produkty naftowe, nieszczelności instalacji procesowych, przecieki do wód procesowych, identyfikacja źródła przecieku, skażenie środowiska naturalnego, identyfikacja źródła skażenia.

Fingerprint comparison of low-volatile petroleum products by means of Thin Layer Chromatography (TLC) for identification of process leakages and environmental pollution

Abstract: During the operation of the process installations an unsealing can occur leading to both contamination of process waters and cross-contamination of process streams. This type of interference can occur mainly in the heat exchangers, where the batch streams or cooling waters streams withdraw the heat from the process streams. The appearance of leakage leads to the contamination: of process streams by water, or process waters by the process streams components, or cross-contamination of process streams. Most often, this causes the total unsuitability of the petroleum product, or greatly hinders process waters recirculation or even makes it impossible. As an effect of the leakage it is necessary to stop the work of given installation, find the place responsible for the leakage and repair it. In the case of complex configuration of installation and the crossing of multiple process streams the determination of the leakage location is extremely difficult. Simultaneously, in the case of leakage presence, a quick repair of its source is needed. For this purpose mainly a low time-consuming techniques and methodologies, favorably characterized also by high simplicity, are used. The most important is to identify the source of contamination, while the precise quantification of the contaminant concentration has minor significance.

The work relates to the possibility of using a relatively simple and fast procedure for sample preparation, separation of group components by means of thin-layer liquid chromatography (TLC), visualization in UV light at 254 and 360 nm, and a comparative analysis of spots on TLC plates to determine the type of low volatile petroleum material being a component of process water or a leakage from the oil refinery installation. The proposed procedure includes dehydration of samples and development of multi-step elution of the sample from the leakage, as well as, the samples of materials suspected to be a source of this leakage, carried out towards increasing and then decreasing elution strength of the eluent. The comparison of obtained TLC chromatograms in UV light included the comparison of the shape, size, position, and color of spots after placing all spots of tested samples on TLC plates and after each elution step. This leads to very high degree of certainty with reference to identification of the leakage source or environment pollution source. The results of proposed study allowed for drawing the conclusion that the presented methodology allows for obtaining a high degree of certainty with reference to identification of the pollution (leakage) and indication of material being the source of this pollution. The effectiveness of the methodology was confirmed by applying it to identification procedure of the contamination source of process water in oil refinery, as well as, in the case of environmental pollution by low-volatile petroleum products. The paper also includes the exact description of respective procedure's steps and the conditions which have to be fulfilled to achieve the highest possible efficiency of the identification. Consequently, the proposed methodology can also be very useful for identifying the source of environmental pollution – both water, soil and sediments pollution (especially if we have comparative material) – by low-volatile petroleum streams or petroleum products.

Key words: thin-layer chromatography – TLC, low volatile petroleum products, identification of pollution source, contamination of natural environment, identification of the source of contamination

1. Wstęp (Introduction)

W przypadku uszkodzenia instalacji w rafinerii ropy naftowej powstaje problem identyfikacji zanieczyszczenia, określenia miejsca przecieku albo wycieku naftowych strumieni procesowych do wód chłodzących / do kondensatu technologicznej pary wodnej / do wód powierzchniowych czy innego rodzaju zanieczyszczenia środowiska tymi materiałami / produktami. W celu lokalizacji źródła problemu wskazane jest porównanie właściwości próbki produktu wyciekającego – „odpowiedzialnego” za zanieczyszczenie (w dalszej części tekstu określanego mianem produktu „winnego”) z właściwościami próbek porównawczych (zwanymi „podejrzany”). Badaniu podlegać mogą takie parametry fizykochemiczne jak: gęstość, współczynnik załamania światła, lepkość, barwa w standardowej skali barw i inne. Zastosowanie znajdują tu także: spektroskopia IR, UV-VIS, techniki chromatograficzne, tj. chromatografia gazowa (GC), wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC) i inne. Jednak często, mimo poważnych wysiłków, identyfikacja źródła wycieku / nieszczelności z zastosowaniem tych technik i metodyk nie prowadzi do jednoznacznych wniosków. Wytypowanie spośród „podejrzanych” próbek produktów lub strumieni procesowych materiału odpowiedzialnego za zanieczyszczenie nie jest łatwe, ze względu na ogromne bogactwo składu chemicznego, szczególnie, niskolotnych produktów ropopochodnych. Ze względu na niewielkie różnice wartości parametrów fizykochemicznych widm FTIR/UV-VIS czy też chromatogramów GC lub HPLC, jednoznaczna identyfikacja źródła kontaminacji jest niemożliwa.

Stosunkowo wysoki stopień pewności identyfikacji prawdziwego źródła wycieku / skażenia może być zwykle osiągnięty po wielu żmudnych badaniach próbki wycieku i próbek „podejrzanych”. Powyższe odnosi się czasem także do wody mającej kontakt z substancją wyciekającą oraz fazy wodnej po ekstrakcji składników materiałów „podejrzanych” do wody [1]. W przypadku gdy bezpośrednie porównanie jest niemożliwe, konieczne jest posiłkowanie się dokumentacją archiwalną.

Z doniesień, opisujących wykorzystanie cienkowsarstwową chromatografią cieczową (TLC) w analizie składu grupowego produktów ropopochodnych [2,3] i innych, wynika, że pomimo swej prostoty, technika TLC posiada duży potencjał aplikacyjny [4,5]. Oprócz rozdzieleń prowadzonych dla produktów naftowych, technika TLC, a także mikro-TLC, znajduje zastosowanie w badaniu / kontroli jakości innych materiałów, tj. m.in.: substancji chemicznych pochodzenia roślinnego [6-8] czy innych próbek biologicznych i środowiskowych [9-12], farmaceutyków [13,14], produktów żywnościowych [15,16] i wielu innych. Zaletą jest prostota techniki „fingerprintingu”, niskie koszty wykonania badania, możliwość zastosowania zarówno uniwersalnej jak i selektywnej detekcji plamek w świetle UV/VIS [17] – uniwersalnej dzięki „odwróconej” detekcji dla składników absorbujących światło UV na drodze redukcji przez plamki luminescencji substancji, którą impregnowano płytkę (tzw. płytki F_{254} / $F_{254+366}$). Ciekawym rozwiązaniem okazało się też, zastosowanie berberyny (alkaloid izochinolinowy pochodzenia roślinnego) do impregnacji płytek TLC i detekcji frakcji węglowodorów nasyconych, w obecności których ma miejsce intensyfikacja fluorescencji berberyny w świetle UV [18].

Prowadzone w latach ubiegłych prace nad zbadaniem możliwości wykorzystania techniki TLC do celów identyfikacyjnych produktów ropopochodnych wykazały, że zastosowanie w tym celu chromatografii cienkowsarstwową z wykorzystaniem elucji stopniowej, prowadzonej w kierunku rosnącej siły elucyjnej oraz wizualizacja płytek TLC - F_{254} , po zakończeniu elucji w świetle UV przy 366 i 254 nm, jest zaskakująco skutecznym sposobem identyfikacji. Dowiedziono, że metodyka ta prowadzi do praktycznie jednoznacznych

wniosków, bez konieczności stosowania pomocniczo innych technik analitycznych, a wykorzystanie dodatkowych badań miało raczej znaczenie upewniające aniżeli rozstrzygające. Uzyskanie jak najwyższej efektywności identyfikacji przy użyciu jedynie TLC oraz ustalanie ograniczeń w zakresie stosowania tej techniki, a także opracowanie optymalnej procedury identyfikacyjnej było przedmiotem badań tej pracy, której rezultaty powinny zastąpić wcześniej opracowaną procedurę postępowania identyfikacyjnego, uwzględniającą wykonanie wielu oznaczeń, z których część okazała się mało przydatna do identyfikacji (widma FTIR, zawartość pierwiastków takich jak: Ca, Zn, Mg, S, P techniką XRF).

Do szczególnych zalet TLC w identyfikacji przecieków, czy kontaminacji środowiska, należy zaliczyć możliwość jednoczesnej analizy wielu próbek – "materiałów odniesienia" i "próbek winnych" oraz brak konieczności uprzedniego frakcjonowania niskolotnych frakcji naftowych tj. ich "deasfaltyzacji" (*usunięcia frakcji asfaltenów, które powodowałyby trwałą modyfikację powierzchni sorpcyjnej wysokosprawnej kolumny HPLC w normalnych układach faz - NP, lub w warunkach GPC/SEC*). Sprzężenie techniki TLC z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (TLC-FID) albo zastosowanie tzw. scanera i oprogramowania określającego intensywność emisji / absorpcji światła przez plamki typowego chromatogramu TLC umożliwia, dodatkowo, dokonanie oznaczenia składu grupowego, bądź zawartości wybranych grup składników w badanych próbkach, na podstawie chromatogramu „typowego” dla zinstrumentalizowanych technik chromatograficznych [18-23] i może stanowić dane uzupełniające.

Przedmiotem badań tej pracy jest, więc udoskonalenie opracowanej wcześniej metodyki szybkiej identyfikacji miejsca wycieku / przecieku ciężkich frakcji lub produktów naftowych w instalacji rafinerii ropy naftowej do wód procesowych [24-26], lub ustalenia źródła skażenia środowiska naturalnego tego rodzaju produktami naftowymi. Przedmiotem badań jest również określenie stopnia przydatności procedury jako narzędzia do identyfikacji przyczyny i miejsca powstawania zanieczyszczeń wód technologicznych produktami ropopochodnymi, a także źródła kontaminacji w przypadku wycieku / skażenia wód powierzchniowych, czy gleby ciężkimi produktami naftowymi. Wzięto pod uwagę procedurę przygotowania próbki (*zwłaszcza odwadniania*) i wykonania w ten sposób chromatografii cienkowarstwowej, aby można było uzyskiwać jak najwyższy poziom istotności identyfikacji. Zbadano możliwość identyfikacji różnych produktów (*frakcje z destylacji próżniowej i produkty ich rafinacji, ciężkie oleje opałowe, oleje smarowe, itp.*), wytwarzanych w nowoczesnej rafinerii ropy naftowej. Uwzględniono też zbadanie możliwości rozróżnienia między sobą tych samych produktów / strumieni procesowych, pochodzących z innych szarż produkcyjnych. Opisano sposób zbierania danych oraz wykonania identyfikacji ciężkiego produktu naftowego na podstawie rezultatów obserwacji plamek z kolejnych etapów, tj.: dozowania oraz stopniowego rozwijania chromatogramów z rosnącą / malejącą siłą elucyjną fazy ruchomej. Zwrócono uwagę, że szczególnie dla produktów zawierających polarne asfalteny lub produkty utleniania, jest celowa elucja stopniowa, począwszy od najbardziej polarnego eluentu.

2. Część eksperymentalna (Experimental)

Wszystkie stosowane składniki eluentu (n-heksan, toluen, metanol i dichlorometan), produkcji MERCK (Niemcy), charakteryzowały się czystością "analityczną" (czda). Płytki TLC na aluminiowej folii - Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutralny (Typ E), Kieselgur F₂₅₄, Kieselgel 60 WF₂₅₄S, 10 x 10 cm, były produkcji MERCK (Niemcy); lampa UV do wizualizacji płytek TLC od Haland (Polska), a komory do TLC od IATRON (Japonia); strzykawki do nanoszenia plamek na płytkę TLC od Hamilton Bonaduz AG (Szwajcaria).

2.1. Odwadnianie próbek materiałów naftowych:

Próbki niskolotnych materiałów naftowych z awaryjnych przecieków / nieszczelności, zawierają często w stanie pierwotnym duże ilości wody procesowej, albo chłodzącej, zemulgowanej z produktem naftowym. Takie próbki (ich część „organiczną”) najpierw wirowano w dwóch naczyniach po ok 100 mL. Kolejno, ogrzaną do ok. 90 °C "fazę organiczną" filtrowano przez "miękki" filtr celulozowy, umieszczony w gorącym lejku szklanym o temperaturze ok. 150 °C, w otwartej, rozgrzanej do temperatury ok 150 °C, suszarce laboratoryjnej. To zapewniało odparowanie resztek wody już podczas filtracji i jednocześnie, obniżenie lepkości. Ze względów bezpieczeństwa, badano uprzednio orientacyjną wartość temperatury zapłonu każdej próbki fazy organicznej "rzeczywistego przecieku" naftowego, by uniknąć filtrowania w przedstawiony sposób próbek zawierających frakcje lub produkty benzynowe, albo inne o znacznej lotności oraz ewentualnego samozapłonu lub wybuchu! Próbki zawierające mieszaninę składników lotnych i nielotnych były poddawane destylacji, po kilkukrotnym wirowaniu i ewentualnym odwadnianiu za pomocą bezwodnego CaCl₂, w zakresie temperatury do 360°C. Badaniom według opisanej tu procedury poddawano, wówczas, tylko frakcję pozostałości poddestylacyjnej.

Alternatywną metodyką przygotowania do badań zemulgowanej z wodą próbki przecieku w instalacji rafineryjnej czy wytwórni olejów smarowych albo w sytuacji skażenia wód powierzchniowych czy gleby ciężkimi produktami naftowymi jest:

- w przypadku braku asfaltenów i innych produktów polarnych, nierozpuszczalnych w węglowodorach alifatycznych, rozтворzenie węglowodorowej (organicznej) części pobranego materiału w tzw. eterze naftowym lub w benzynie lekkiej, albo w tzw. izomeryzacji, tzn. w rozpuszczalniku rozpuszczającym węglowodorowe składniki próbki i nie rozpuszczającym wody, a po dokonaniu rozdzielania fazy odparowanie lotnego rozpuszczalnika organicznego w odparowywaczu próżniowym;
 - w przypadku obecności asfaltenów i innych produktów polarnych nierozpuszczalnych w węglowodorach alifatycznych, zamiast lotnego rozpuszczalnika węglowodorowego, należy zastosować dichlorometan.
- Jednakże opisana powyżej procedura wirowania i sączenia na gorąco jest znacznie tańsza, szybsza i prostsza.

2.2. Równoległe rozwijanie chromatogramów badanej próbki „winnej” oraz próbek odniesienia:

Wykonano roztwory o stężeniu ok. 6 % (m/m) odwodnionych materiałów w n-heksanie. Plamki nanoszone na dwie płytki TLC w formie punktowej, w objętości 5 μ L, a czasem – dodatkowo 2 μ L przy jednoczesnym nadmuchu ciepłego powietrza – o temperaturze poniżej temperatury wrzenia rozpuszczalnika – na miejsce nanoszenia plamek. Roztwory odwodnionych próbek zawierających asfalteny, nierozpuszczalne w n-heksanie wykonywano w dichlorometanie. Stosować wówczas można tylko nawiew powietrza o temperaturze ok. 30 °C – ważne by nie mogło mieć miejsca wrzenie w igle strzykawki! Do rozwijania plamek na pierwszej płytce stosowano fazy ruchome, o kolejno, rosnącej sile elucyjnej:

- I. heksan – na wysokość czoła eluentu ok. 9 cm,
- II. toluen – 5,5 cm,
- III. roztwór dichlorometan:metanol, 95:5 (v/v) – 3,5 cm.

Po wyjęciu płytki z każdej z kolejnych komór chromatograficznych następowało suszenie przed następnym etapem elucji. Po każdym etapie (*także po naniesieniu plamek*) wykonywano fotografię plamek na powierzchni wysuszonej płytki oświetlonej światłem 254 nm i kolejno 366 nm oraz wizualną ocenę stopnia podobieństwa plamek "materiałów odniesienia" do plamek materiału „winnego” – przecieku / skażenia.

W przypadku drugiej płytki stosowano odwrotną kolejność elucji, dokonując rozwijania chromatogramu w kierunku malejącej siły elucyjnej, tzn.:

- I. roztwór dichlorometan:metanol, 95:5 (v/v) – 3,5 cm,
- II. toluen – 5,5 cm,
- III. heksan – 9 cm.

Między kolejnymi etapami płytka druga także była suszona oraz wykonywano fotografie.

Tak więc, po każdym etapie dozowania i elucji, płytki umieszczane były pod lampą UV, gdzie poddawane były ocenie i porównaniu rozdzielania, kształtu i barwy plamek, przy dwóch długościach fali (254 nm i 366 nm). Dodatkowo, widok płytek z "wyciekami" i "próbkami odniesienia", dokumentowano każdorazowo w formie barwnych fotografii.

Uzupełniając, dla próbek w stanie pierwotnym, po odwodnieniu, wykonywano oznaczenia:

- zawartości siarki – techniką fluorescencji rentgenowskiej (XRF),
- lepkości kinematycznej w 100 °C – przy użyciu wiskozymetru Houillon'a,
- gęstości w 70 °C,
- współczynnika załamania światła w 70 °C,
- widma FTIR w zakresie średniej podczerwieni (MIR-FTIR).

Na podstawie porównania identycznych cech pasm / plamek materiału "winnego" z odpowiednimi elementami pasm / plamek na chromatogramach TLC dla materiałów odniesienia, przygotowano tablice wartościowania podobieństwa pasm / plamek na chromatogramach TLC (tabele 1–5). Najpierw, stosując metodę eliminacji, odrzucane były te próbki odniesienia, które na pierwszy rzut oka nie wykazywały wyraźnych podobieństwa z chromatogramem TLC próbki "winnej" (przecieku / skażenia). Po odrzuceniu tych próbek odniesienia, które wyraźnie nie wykazywały podobieństwa do materiału "winnego", typowano materiał odniesienia wykazujący najwięcej, albo wyłącznie cechy wspólne z próbką materiału „winnego”. Podobieństwo oceniano w ten sposób po każdym etapie rozwijania chromatogramów TLC, rezultaty odpowiednich cech chromatogramu materiału "winnego" umieszczano w tabelach, dokonując oceny "binarnej": "+" pełne podobieństwo określonej cechy na wszystkich chromatogramach TLC dla materiału "winnego" i odniesienia, " - " podobieństwo niepełne, albo brak podobieństwa. Porównanie takie miało miejsce, zarówno dla chromatografów cienkowarstwowych wykonywanych w kierunku rosnącej siły elucyjnej, jak i dla tych, wykonywanych w kierunku malejącej siły elucyjnej oraz dotyczyło, zarówno wizualizacji pod lampą "254nm", jak i pod "366 nm". Najwyższą wartość sumy podobieństw pomiędzy porównywanymi cechami próbek wskazywała na materiał odniesienia odpowiadający w największym stopniu materiałowi "winnemu". W przypadku wątpliwości zwiększano liczbę porównywanych cech. W rezultacie uzyskiwano jednoznaczną identyfikację materiału „winnego”.

3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

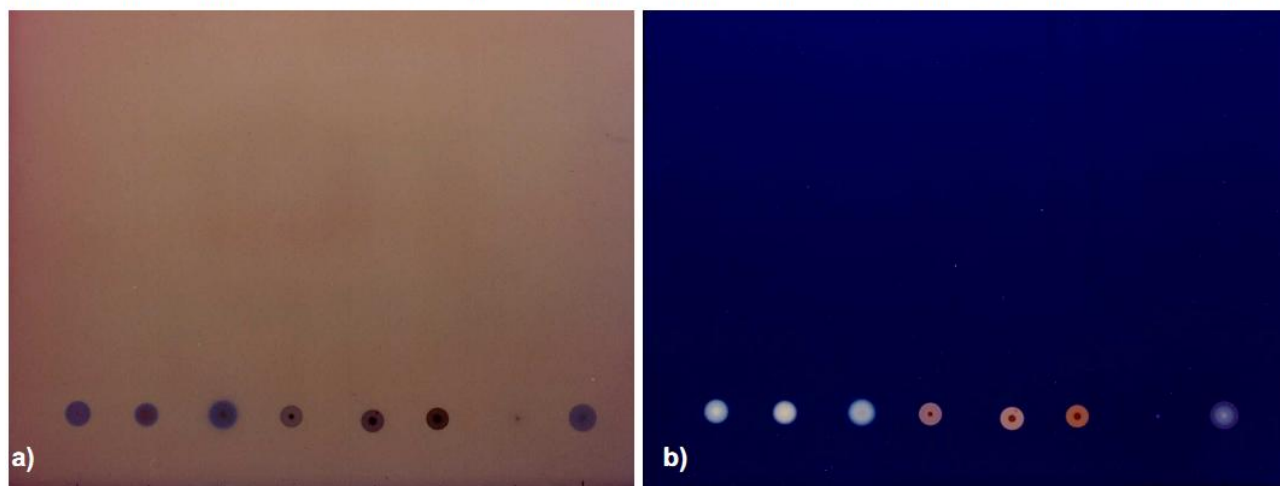
Celem badań niniejszej pracy było uzyskanie takiej procedury postępowania, która jednocześnie byłaby prosta i tania w wykonaniu oraz zapewniałaby wysoki poziom istotności identyfikacji niskolotnych produktów naftowych, tak pod względem miejsca ich przecieku w instalacji rafinacji, jak i jednoznacznej charakterystyki materiału naftowego, lub smarnego obecnego w formie wylewu, albo przecieku w środowisku.

Po zapoznaniu się z okolicznościami wycieku zanieczyszczenia ropopochodnego wytypowane zostają materiały / strumienie procesowe „podejrzane”. Badaniom poddane zostały różne strumienie procesowe oraz produkty rafineryjne, m.in. frakcje z destylacji próżniowej i produkty ich rafinacji, w tym: oleje bazowe, pozostałości atmosferyczne i próżniowe, a także różnego typu oleje opałowe i oleje smarowe. Wyniki uzyskane dla próbek substancji „podejrzanych” porównywano z wynikami otrzymanymi dla próbki „winnej”. Wykorzystane do tego celu zostały tabele 1-5. Na podstawie zgromadzonych wyników obserwacji oraz uzyskanych danych, stosując metodę eliminacji, wybierana była ta próbka, która wskazywała na źródło wycieku zanieczyszczenia (próbka najbardziej podobna do tej pochodzącej z wycieku / skażenia).

W badaniach wstępnych niniejszej pracy zastosowano różne fazy stacjonarne oraz ruchome. Na bazie otrzymanych wyników do dalszych badań wybrany został żel krzemionkowy 60 F₂₅₄. Postępowano zgodnie z procedurą rozwijania chromatogramów opisaną w rozdziale 2.

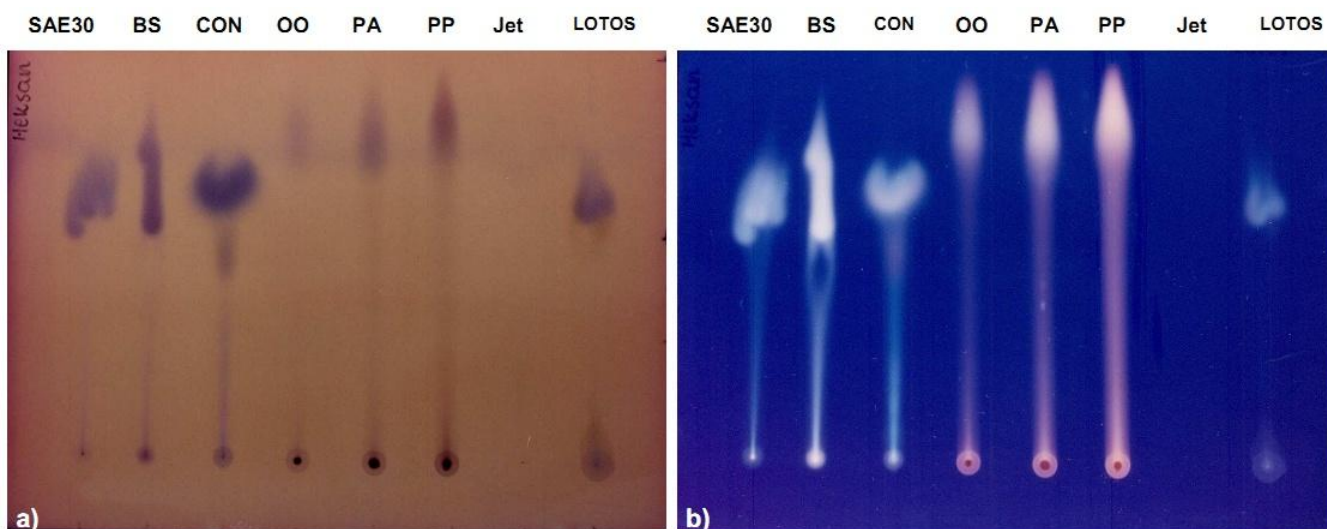
Na rys. 1–7 przedstawiono wyniki kolejnych etapów opisanej procedury. Na rysunku 1 przedstawiono obraz płytek TLC z naniesionymi plamkami TLC przed rozwijaniem. Rysunek 2 przedstawia chromatogram po rozwijaniu heksanem. Badano dwa sposoby rozwijania chromatogramów TLC – jeden polegający na elucji z zastosowaniem faz ruchomych o rosnącej sile elucyjnej (rys. 3) i z zastosowaniem odwrotnej kolejności (rys. 4). W każdym przypadku zarejestrowano obraz płytek w warunkach naświetlania promieniowaniem UV o długościach fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ i $\lambda = 366 \text{ nm}$.

SAE30 BS CON OO PA PP Jet LOTOS SAE30 BS CON OO PA PP Jet LOTOS



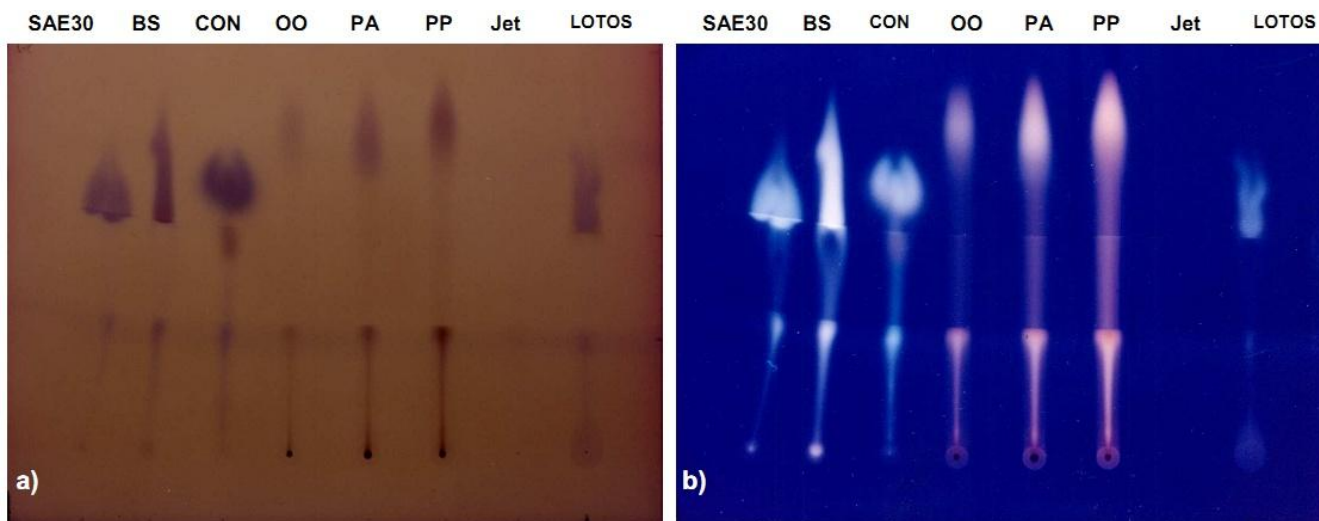
Rys.1. Chromatogramy TLC – **etap po nałożeniu plamek**, a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; SAE30 – olej bazowy SAE30; BS – olej bazowy Brightstock; CON – ciężki olej napędowy; OO – olej opałowy; PA – pozostałość atmosferyczna; PP – pozostałość próżniowa; Jet – paliwo turbodrzutowych silników lotniczych; LOTOS – olej smarowy mineralny „LOTOS”.

Fig. 1. TLC chromatograms – **after samples' spots application**, a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; SAE30 – base oil SAE30; BS – base oil Bright Stock; CON – heavy fuel oil; OO – heating oil; PA – atmospheric residue; PP – vacuum residue; Jet – aircraft fuel; LOTOS – mineral oil “LOTOS”.



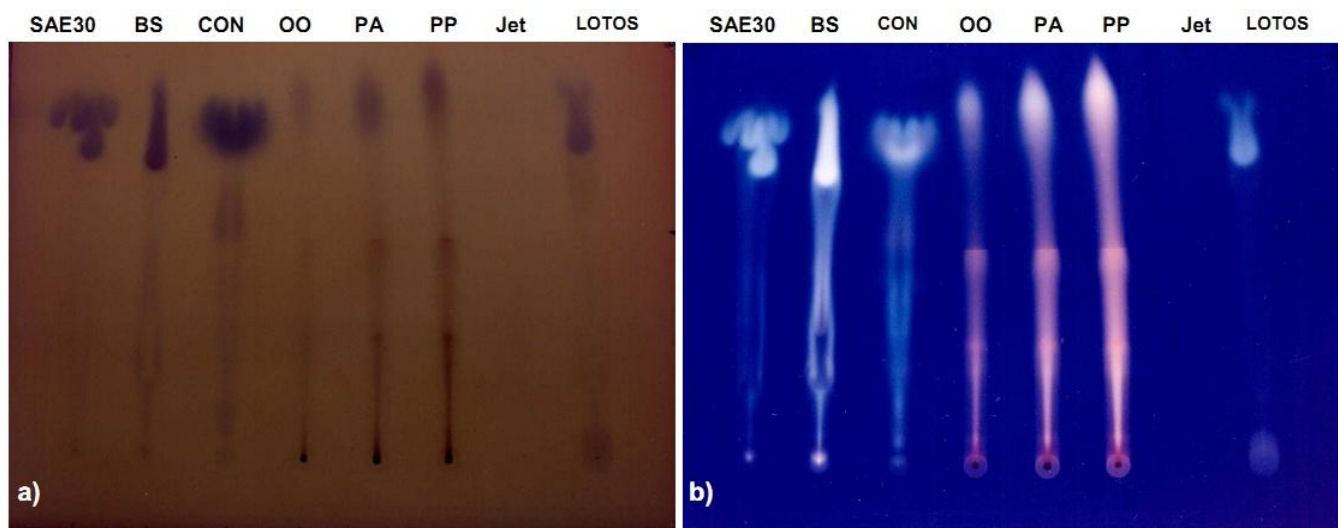
Rys.2. Chromatogramy TLC z rys. 1 – **po elucji w heksanie**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – olej bazowy SAE30; BS – olej bazowy Bright Stock; CON – ciężki olej napędowy; OO – olej opałowy; PA – pozostałość atmosferyczna; PP – pozostałość próżniowa; Jet – paliwo turbodrzutowych silników lotniczych; LOTOS – olej smarowy mineralny „LOTOS”.

Fig. 2. TLC chromatograms from fig. 1 – **after elution in hexane**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – base oil SAE30; BS – base oil Bright Stock; CON – heavy fuel oil; OO – heating oil; PA – atmospheric residue; PP – vacuum residue; Jet – aircraft fuel; LOTOS – mineral oil “LOTOS”.



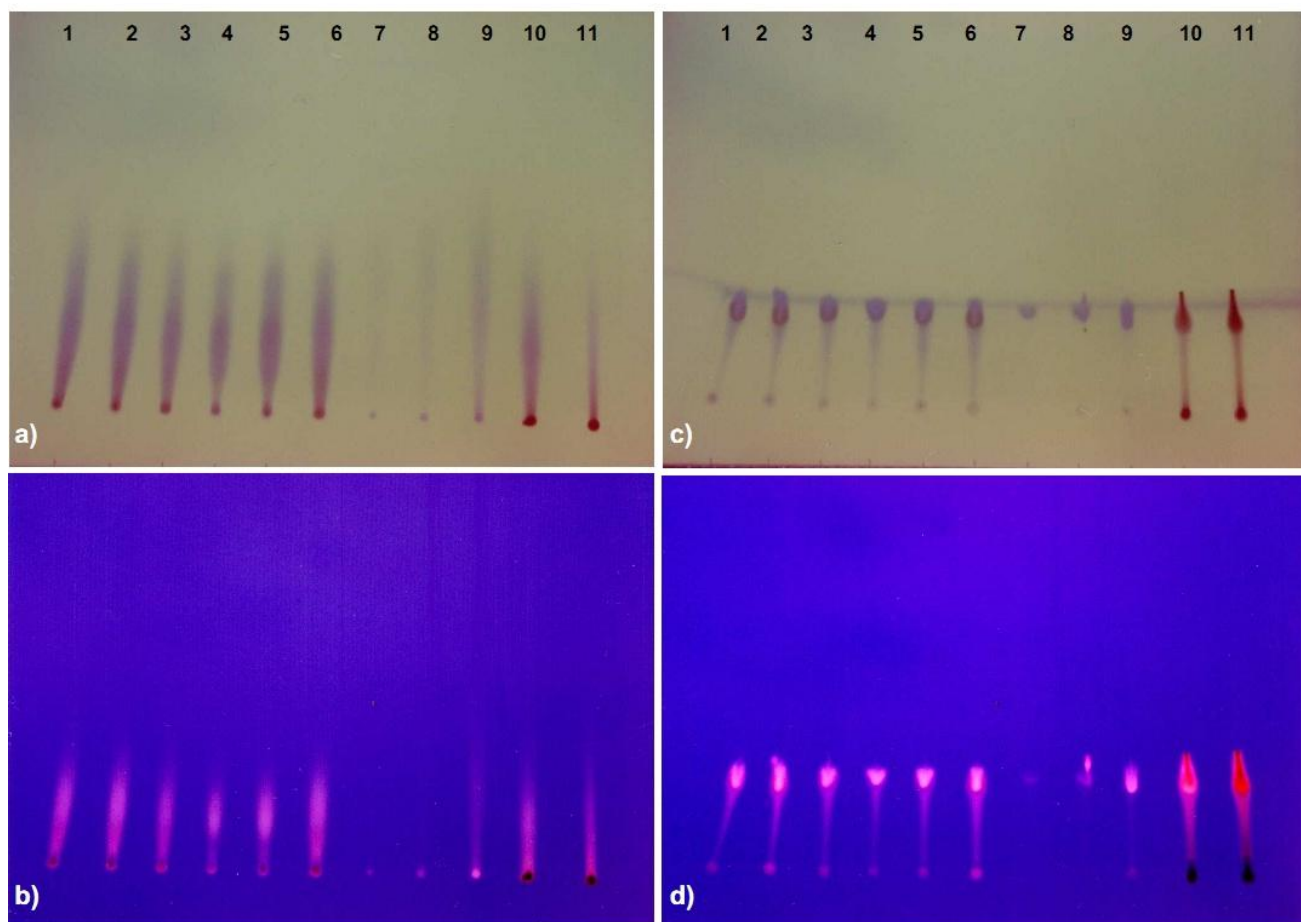
Rys.3. Chromatogramy TLC z rys. 2 – **po 3-stopniowej elucji w kierunku rosnącej siły elucyjnej eluentu**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – olej bazowy SAE30; BS – olej bazowy Bright Stock; CON – ciężki olej napędowy; OO – olej opałowy; PA – pozostałość atmosferyczna; PP – pozostałość próżniowa; Jet – paliwo turbodrzutowych silników lotniczych; LOTOS – olej smarowy mineralny „LOTOS”.

Fig. 3. TLC chromatograms from fig. 2 – **after 3-step elution carried out towards increasing elution strength**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – base oil SAE30; BS – base oil Bright Stock; CON – heavy fuel oil; OO – heating oil; PA – atmospheric residue; PP – vacuum residue; Jet – aircraft fuel; LOTOS – mineral oil “LOTOS”.



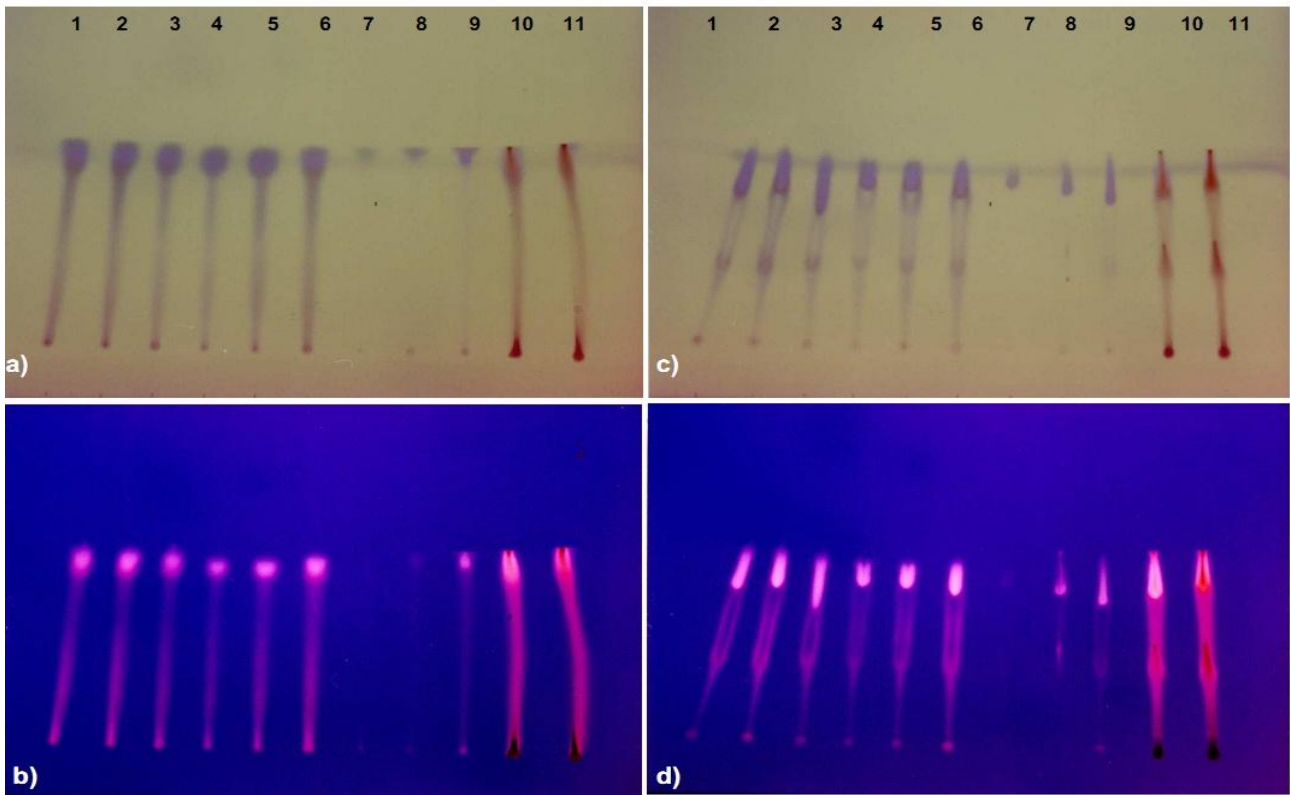
Rys.4. Chromatogramy TLC z rys. 3 – **po 3-stopniowej elucji w kierunku malejącej siły elucyjnej eluentu**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – olej bazowy SAE30; BS – olej bazowy Bright Stock; CON – ciężki olej napędowy; OO – olej opałowy; PA – pozostałość atmosferyczna; PP – pozostałość próżniowa; Jet – paliwo turbodrzutowych silników lotniczych; LOTOS – olej smarowy mineralny „LOTOS”.

Fig. 4. TLC chromatograms from fig. 3 – **after 3-step elution carried out towards decreasing elution strength**, a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; SAE30 – base oil SAE30; BS – base oil BrightStock; CON – heavy fuel oil; OO – heating oil; PA – atmospheric residue; PP – vacuum residue; Jet – aircraft fuel; LOTOS – mineral oil “LOTOS”.



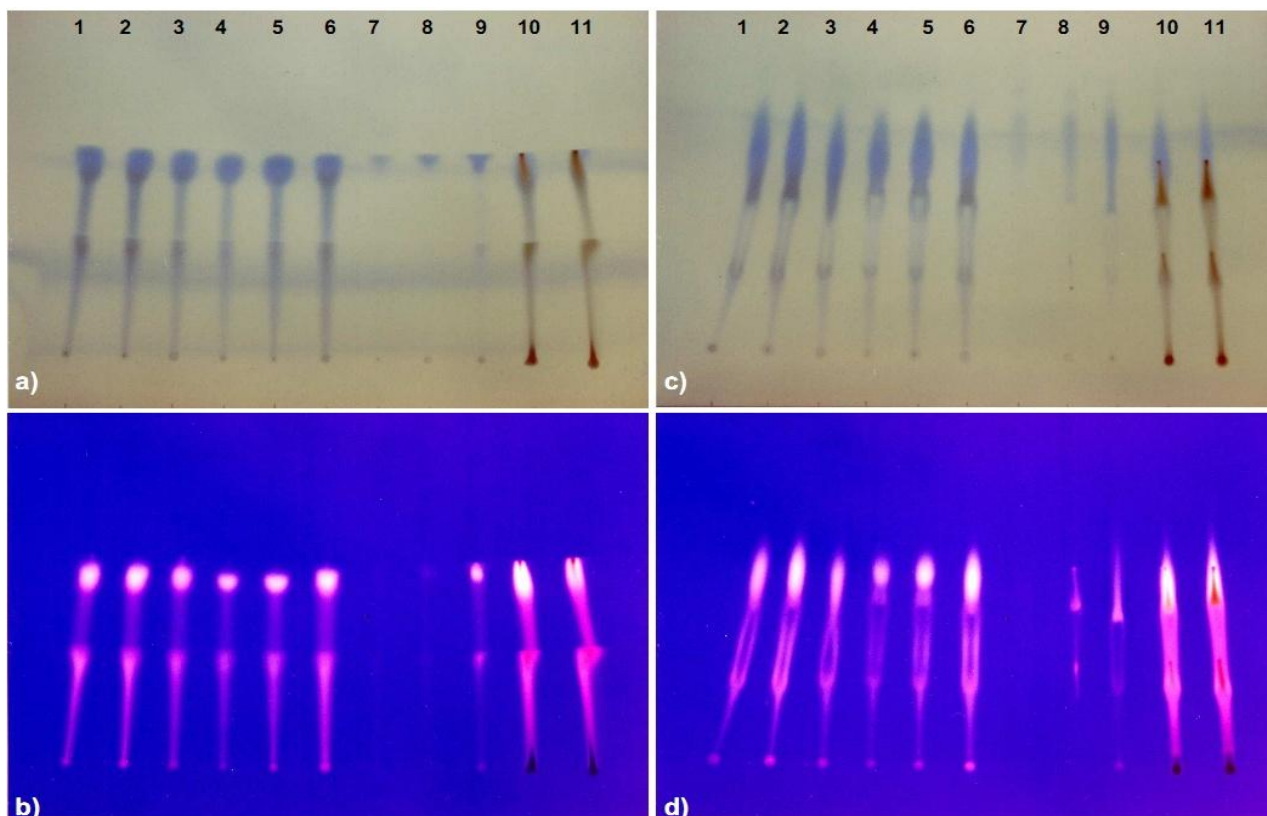
Rys.5. Chromatogramy TLC – po lewej (a, b): **rosnąca siła elucyjna, etap I, eluent –heksan**: a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; po prawej (c, d): **malejąca siła elucyjna, etap I, eluent – dichlorometan: metanol (95:5 v/v)**: c) $\lambda = 254$ nm, d) $\lambda = 366$ nm. 1 – frakcja B; 2 – frakcja B z przecieku; 3 – deparafinat z instalacji ekstrakcji furfurałem; 4 – wsad do instalacji ekstrakcji furfurałem; 5 – ekstrakt z frakcji A; 6 – ekstrakt z frakcji C; 7 – olej bazowy SAE10; 8 – olej bazowy SAE30; 9 – olej bazowy BrightStock; 10 – pozostałość atmosferyczna; 11 – pozostałość próżniowa.

Fig. 5. TLC chromatograms – on the left (a, b): **increasing elution strength, step I, eluent – hexane**: a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; on the right (c, d): **decreasing elution strength, step I, eluent – dichloromethane: methanol (95:5 v/v)**: c) $\lambda = 254 \text{ nm}$, d) $\lambda = 366 \text{ nm}$. 1 – fraction B; 2 – fraction B from the leakage; 3 – deparafinate from furfural extraction installation; 4 – feed from furfural extraction installation; 5 – extract from fraction A; 6 – extract from fraction C; 7 – base oil SAE10; 8 – base oil SAE30; 9 – base oil Bright Stock; 10 – atmospheric residue; 11 – vacuum residue.



Rys.6. Chromatogramy TLC z rys. 5 – po lewej (a, b): **rosnąca siła elucyjna, etap II, eluent – toluen**: a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; po prawej (c, d): **malejąca siła elucyjna, etap II, eluent – toluen**: c) $\lambda = 254 \text{ nm}$, d) $\lambda = 366 \text{ nm}$. 1 – frakcja B; 2 – frakcja B z przecieku; 3 – deparafinat z instalacji do prowadzenia ekstrakcji furfurałem; 4 – wsad do instalacji do prowadzenia ekstrakcji furfurałem; 5 – ekstrakt z frakcji A; 6 – ekstrakt z frakcji C; 7 – olej bazowy SAE10; 8 – olej bazowy SAE30; 9 – olej bazowy Bright Stock; 10 – pozostałość atmosferyczna; 11 – pozostałość próżniowa.

Fig. 6. TLC chromatograms from fig. 5 – on the left (a, b): **increasing elution strength, step II, eluent – toluene**: a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; on the right (c, d): **decreasing elution strength, step II, eluent – toluene**: c) $\lambda = 254 \text{ nm}$, d) $\lambda = 366 \text{ nm}$. 1 – fraction B; 2 – fraction B from the leakage; 3 – deparafinate from furfural extraction installation; 4 – feed to furfural extraction installation; 5 – extract from fraction A; 6 – extract from fraction C; 7 – base oil SAE10; 8 – base oil SAE30; 9 – base oil BrightStock; 10 – atmospheric residue; 11 – vacuum residue.



Rys.7. Chromatogramy TLC z rys.6 – po lewej (a, b): **rosnąca siła elucyjna, etap III, eluent – dichlorometan: metanol (95:5 v/v)**: a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; po prawej (c, d): **malejąca siła elucyjna, etap III, eluent – heksan**: c) $\lambda = 254 \text{ nm}$, d) $\lambda = 366 \text{ nm}$. 1 – frakcja B; 2 – frakcja B z przecieku; 3 – deparafinat z instalacji do prowadzenia ekstrakcji furfurałem; 4 – wsad do instalacji do prowadzenia ekstrakcji furfurałem; 5 – ekstrakt z frakcji A; 6 – ekstrakt z frakcji C; 7 – olej bazowy SAE10; 8 – olej bazowy SAE30; 9 – olej bazowy BrightStock; 10 – pozostałość atmosferyczna; 11 – pozostałość próżniowa.

Fig. 7. TLC chromatograms from fig. 6 – on the left (a, b): **increasing elution strength, step III, eluent – dichloromethane: methanol (95:5 v/v)**: a) $\lambda = 254 \text{ nm}$, b) $\lambda = 366 \text{ nm}$; on the right (c, d): **decreasing elution strength, step III, eluent – hexane**: c) $\lambda = 254 \text{ nm}$, d) $\lambda = 366 \text{ nm}$. 1 – fraction B; 2 – fraction B from the leakage; 3 – deparaffinate from furfural extraction installation; 4 – feed to furfural extraction installation; 5 – extract from fraction A; 6 – extract from fraction C; 7 – base oil SAE10; 8 – base oil SAE30; 9 – base oil Bright Stock; 10 – atmospheric residue; 11 – vacuum residue.

Tabela 1. Porównanie cech chromatogramów TLC z rys. 5–7 dla próbek substancji „podejrzanych” oraz substancji odpowiedzialnej za wyciek.

Table 1. Comparison of TLC chromatograms from fig. 5–7 of expected substances and substance responsible for the leakage.

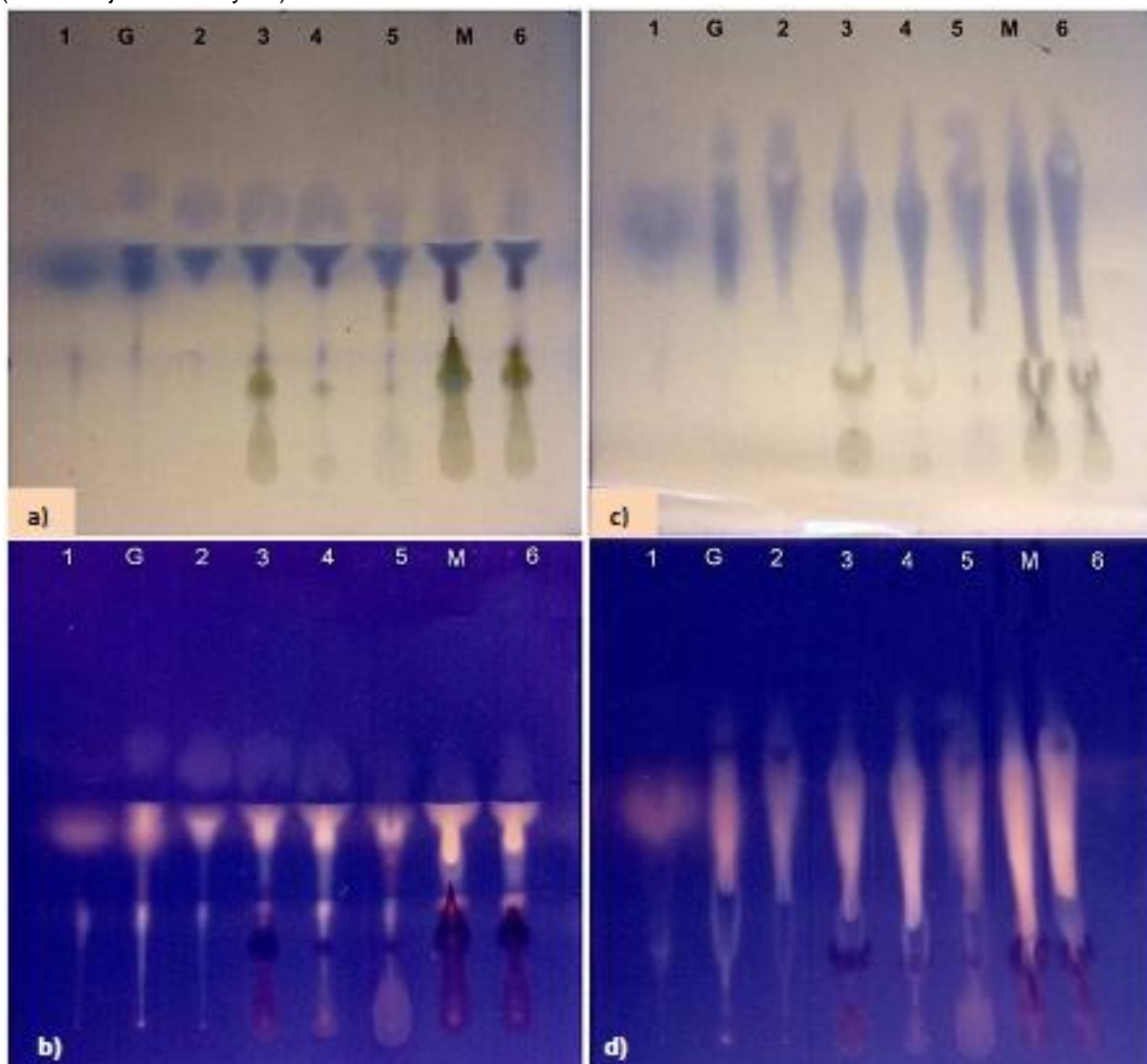
CHROMATOGRAM TLC: frakcja B z przecieku (TLC CHROMATOGRAM : fraction B from the leakage)					
	Rosnąca siła elucyjna (Increasing elution strength)		Malejąca siła elucyjna (Decreasing elution strength)		$\Sigma(+)$
	366 nm	254 nm	366 nm	254 nm	
Start (Start)	+	+	+	+	4
Heksan – 9 cm (Hexane – 9 cm)	+	+	+	+	4
Toluen – 5,5 cm (Toluene – 5.5 cm)	–	+	+	–	2
DCM: MeOH 95 : 5 – 3,5 cm	+	+	–	–	2
					$\Sigma(+)=12$

(+) – obraz plamek identyczny jak dla chromatogramu próbki G; (+) $\in (16-15) \rightarrow^{***}$, (+) $\in (14-11) \rightarrow^{**}$, (+) $\in (10-8) \rightarrow^*$.

(+) – identical image of spot as on the tested sample G chromatogram; (+) $\in (16-15) \rightarrow^{***}$, (+) $\in (14-11) \rightarrow^{**}$, (+) $\in (10-8) \rightarrow^*$.

Poniżej przedstawiono zastosowanie opracowanej procedury identyfikacyjnej dla jednej z próbek pochodzącej z przecieku procesowego (oznaczonej jako próbka G), dla której, jako produkty „podejrzane” wytypowano: frakcję z destylacji atmosferycznej o nazwie „lekki olej napędowy” (LON) i jeden z olejów bazowych (SAE 10). Na tym samym chromatogramie TLC zamieszczono także wyniki badania wycieku jednego z m orskich olejów żeglugowych (materiał "winny" oznaczony, jako "M", który porównywano z

dwoma morskimi olejami smarowymi, o nazwach "Marinol 750" i "Marinol 3030". Wyniki postępowania w/g opisanej tu procedury identyfikacyjnej techniką TLC zostały zamieszczone na fotografiach – rys. 8 oraz zebrane w tabelach 2–5. Wykonanie chromatogramów TLC pozwoliło, zarówno na szybką eliminację wielu substancji „podejrzanych” jak i na wskazanie substancji wysoce podobnych do próbki G oraz osobno, do próbki M. W przypadku procedury identyfikacyjnej przeprowadzonej dla próbki G "winny" był lekki olej napędowy (substancja nr 2 na rys. 8), natomiast dla próbki M był to jeden z olejów morskich – Marinol 750 (substancja nr 6 na rys.8).



Rys.8. Chromatogramy TLC po 3-stopniowej elucji – po lewej (a, b): rosnąca siła elucyjna: a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; po prawej (c, d): malejąca siła elucyjna: c) $\lambda = 254$ nm, d) $\lambda = 366$ nm. 1 – lekki olej napędowy (LON); G – próbka G z przecieku; 2 – SAE 10; 3 – Marinol 3030; 4 – Marinol 630; 5 – Olej mineralny z GLSA; M – próbka M; 6 – Marinol 750.

Fig. 8. TLC chromatograms after 3-step elution – on the left (a, b): increasing elution strength: a) $\lambda = 254$ nm, b) $\lambda = 366$ nm; on the right (c, d): decreasing elution strength: c) $\lambda = 254$ nm, d) $\lambda = 366$ nm. 1 – light fuel oil (LON); G – sample from the leakage; 2 – SAE 10; 3 – Marinol 3030; 4 – Marinol 630; 5 – Mineral Oil from GLSA; M – sample M; 6 – Marinol 750.

Dla wszystkich próbek związanych z przeciekiem procesowym (winna próbka "G"), a także dla próbek związanych ze skażeniem morskim olejem smarowym ("M"), określone zostały, dodatkowo: zawartość siarki, gęstość, lepkość i współczynnik załamania światła.

Tabela 2. Porównanie zawartości siarki, gęstości, lepkości, współczynnika załamania i zgodności chromatogramów TLC dla próbek substancji „podejrzanych” oraz substancji "G" odpowiedzialnej za przeciek procesowy ("winnej").

Table 2. Comparison of sulfur content, density, viscosity, refraction index and conformity of TLC chromatograms for samples of expected substances and substance G responsible for the leakage.

Próbka (Sample)	Zawartość S [% wt] (S content [% wt])	Gęstość w 15°C (Density at 100°C)	Lepkość w 100°C (Viscosity at 100°C)	Współczynnik załamania światła w 20°C (Refractive index at 20°C)	Podobieństw a w chromatogramach TLC (Similarities of the TLC chromatograms)
Próbka G (Sample G)	0.117	0.8347	1.28	1.4690	
LON 100	0.352	0.8435	1.00	1.4609	***
SAE 10	0.380	0.8794	5.48	1.4766	**

Tabela 3. Porównanie chromatogramów TLC z rys. 8–9 dla próbek substancji „podejrzanych” oraz substancji odpowiedzialnej za wyciek.

Table 3. Comparison of TLC chromatograms from fig. 8–9 of expected substances and substance G responsible for the leakage.

CHROMATOGRAM TLC: SAE 10 (TLC CHROMATOGRAM : SAE 10)					CHROMATOGRAM TLC: LON (TLC CHROMATOGRAM : LON)					
	Rosnąca siła elucyjna (Increasing elution strength)		Malejąca siła elucyjna (Decreasing elution strength)		Σ(+)	Rosnąca siła elucyjna (Increasing elution strength)		Malejąca siła elucyjna (Decreasing elution strength)		Σ(+)
	366 nm	254 nm	366 nm	254 nm		366 nm	254 nm	366 nm	254 nm	
Start (Start)	+	+	+	+	4	+	+	+	+	4
Heksan – 9 cm (Hexane – 9 cm)	–	+	+	+	3	–	+	+	+	3
Toluen – 5,5 cm (Toluene – 5.5 cm)	+	+	+	–	3	+	+	+	+	4
DCM : MeOH 95 : 5 – 3,5 cm	–	–	+	–	1	–	+	+	+	3
					Σ(+)=11					Σ(+)=14

(+) – obraz plamek identyczny jak dla chromatogramu próbki G; W zależności od liczby (+) przypisywano odpowiednią liczbę gwiazdek i tak (+) ∈ (16 – 15) → ***, (+) ∈ (14 – 11) → **, (+) ∈ (10 – 8) → *.

(+) – identical image of spot as on the tested sample G chromatogram; (+) ∈ (16 – 15) → ***, (+) ∈ (14 – 11) → **, (+) ∈ (10 – 8) → *.

Tabela 4. Porównanie zawartości siarki, gęstości, lepkości, współczynnika załamania i zgodności chromatogramów TLC dla próbek substancji „podejrzanych” oraz substancji M odpowiedzialnej za wyciek ("winnej").

Table 4. Comparison of sulfur content, density, viscosity, refraction index and conformity of TLC chromatograms for samples of expected substances and substance M responsible for the leakage.

Próbka (Sample)	Zawartość S [% wt] (S content [% wt])	Gęstość w 15°C (Density at 100°C)	Lepkość w 100°C (Viscosity at 100°C)	Współczynnik załamania światła w 20°C (Refractive index at 20°C)	Podobieństw a w chromatogramach TLC (Similarities of the TLC chromatograms)
Próbka M (Sample M)	0.653	0.8891	14.57	1.4851	
Marinol 750	0.641	0.9368	19.48	1.4929	***
Marinol 3030	0.560	0.8813	10.41	1.4829	**

Tabela 5. Porównanie chromatogramów TLC z rys. 8–9 dla próbek substancji „podejrzanych” oraz substancji M odpowiedzialnej za wyciek.

Table 5. Comparison of TLC chromatograms from fig. 8–9 of expected substances and substance M responsible for the leakage.

CHROMATOGRAM TLC: Marinol 750 (TLC CHROMATOGRAM : Marinol 750)					CHROMATOGRAM TLC: Marinol 3030 (TLC CHROMATOGRAM : Marinol 3030)					
	Rosnąca siła elucyjna (Increasing elution strength)		Malejąca siła elucyjna (Decreasing elution strength)		$\Sigma(+)$	Rosnąca siła elucyjna (Increasing elution strength)		Malejąca siła elucyjna (Decreasing elution strength)		$\Sigma(+)$
	366 nm	254 nm	366 nm	254 nm		366 nm	254 nm	366 nm	254 nm	
Start (Start)	+	+	+	+	4	+	+	+	+	4
Heksan – 9 cm (Hexane – 9 cm)	+	+	+	+	4	–	+	–	+	2
Toluen – 5,5 cm (Toluene – 5.5 cm)	+	+	+	–	3	+	+	–	–	2
DCM–MeOH 95 + 5 – 3,5 cm	+	+	+	+	4	–	–	+	+	2
					$\Sigma(+)=15$					$\Sigma(+)=10$

(+) – obraz plamek identyczny jak dla chromatogramu próbki M; (+) \in (16 – 15) \rightarrow ***, (+) \in (14 – 11) \rightarrow ** , (+) \in (10 – 8) \rightarrow *.

(+) – identical image of spot as on the tested sample M chromatogram; (+) \in (16 – 15) \rightarrow ***, (+) \in (14 – 11) \rightarrow ** , (+) \in (10 – 8) \rightarrow *.

Wysokowrzące frakcje i produkty naftowe każdego rodzaju zawierają ogromną liczbę związków chemicznych, co uniemożliwia albo bardzo utrudnia określenie zawartości jakiegokolwiek określonego związku chemicznego. Dotyczy to także olejów smarowych złożonych z tzw. bazy olejowej - naftowej, półsyntetycznej lub syntetycznej i z syntetycznych dodatków uszlachetniających, które też są mieszaninami wielu składników. W praktyce możliwe jest określenie jedynie składu grupowego. Na podstawie obrazów płytek TLC widocznych na rysunkach 1–4, 5–7, a także 8 widać, że po każdym kolejnym etapie procedury postępowania identyfikacyjnego z zastosowaniem techniki TLC, otrzymuje się kolejne, coraz bardziej pełne i jednoznaczne informacje określające cechy badanego materiału „winnego” i odniesienia pod względem składu grupowego i ewentualnych dodatków uszlachetniających – w ostatnim przypadku – dla olejów smarowych.

W przypadku oświetlania płytek TLC lampą 254 nm jest to spowodowane absorpcją światła przez zdecydowaną większość składników zawierających struktury aromatyczne ($\Sigma A + R + Asp$), a więc wszystkich, oprócz nietlotnych niepodstawionych aromatycznie węglowodorów alifatycznych (P) i alicyklicznych (N), ewentualnie olefinowych (O) (jeśli występują) i obecnością plamek składników nie absorbujących światła lampy „254 nm” i nie wykazujących fluorescencji pod wpływem światła tej niskociśnieniowej lampy rtęciowej, a także fluorescencją innych związków chemicznych w zakresie światła widzialnego, szczególnie posiadających w cząsteczce heterocykliczne struktury aromatyczne, mającą miejsce pod wpływem lampy – rys. 1a do 4a i 5 do 7 oraz 8 a, 8 c. Oprócz ok. 95% energii emitowanej o długości fali $\lambda=254$ nm, lampą „254” emituje także wiele innych pasm światła UV.

W przypadku płytek oświetlanych światłem lampy „366 nm” fotografie na rys. 1b do 4b; 5 b, c do 7 b, d oraz 8 b, d; widoczna jest wyłącznie różnobarwna fluorescencja w zakresie światła widzialnego, wywołana pod wpływem światła średnio ciśnieniowej lampy rtęciowej emitującej głównie światło o długości fali 366 nm.

Każda plamka widoczna na poszczególnych chromatogramach TLC oświetlanych lampą „254 nm” i „366 nm” odpowiada albo nałożeniu kilku grup związków chemicznych, albo w części, poszczególnym w/w grupom, kolejno: A_1 , A_2 , A_3 , A_3^+ , R, Asp, jeśli chodzi o produkty naftowe bez dodatków uszlachetniających. Należy zwrócić uwagę, że powierzchnie płytek TLC po rozdzielaniu ciężkich produktów naftowych, oświetlane nawet bardzo jasnym światłem widzialnym, nie zawierają widocznych plamek związków chemicznych z grup A_1 , A_2 , A_3 , A_3^+ , a tylko słabo widoczne żółte lub brązowe plamki tzw. „żywic” (R), tzn. heterocyklicznych związków chemicznych posiadających w strukturze molekularnej atomy S, N, lub O, a także takie metale, z reguły w strukturach porfiryńowych, jak Ni i Fe. Zawsze w świetle widzialnym widoczne są, w postaci brązowych plamek, asfaltyny (Asp), jeśli nie występują w badanym materiale w zawartości śladowej. W jasnym świetle widzialnym przy umiętnym sposobie obserwacji płytki TLC pod kątem ok. 45°

do jej powierzchni, widoczne są też „plamki” węglowodorów alifatycznych (P) i naftenów (N) – obecnych w nieśladowych zawartościach na płytkach TLC Si60 F_{254nm} – w postaci białego zmatowienia. Jak wspomniano we wprowadzeniu, barwa tych grup związków chemicznych może być wywołana berberyną [18].

Jeśli materiał badany jest olejem smarowym, zawierającym stosunkowo wysoko molekularne, średnio polarne dodatki uszlachetniające, które często wykazują fluorescencję, to powstają dodatkowe plamki, często nietypowe dla „naturalnych” ciężkich produktów naftowych, w zakresie elucji grup A₃⁺/ R – rys. 8, co dość łatwo pozwala odróżnić próbki „naturalnych” produktów naftowych od olejów smarowych. W konsekwencji n-heksan eluuje i w części rozdziela grupy P/ N/ O/ A₁/ A₂/ A₃, które wykazują rosnącą retencję, a polarne grupy R i Asph, a także zdecydowana większość dodatków uszlachetniających olejów smarowych pozostaje na płytce na starcie. W etapie elucji toluenem grupy P/ N/ O/ A₁ i większość grupy A₂ są eluowane praktycznie prawie z czołem eluentu, natomiast, pozostała część grupy A₂ i grupa A₃⁺ są eluowane niżej, podlegając w niewielkim stopniu retencji. Rozdzielaniu grupowemu podlega część składników grupy tzw. żywic (R), a także większość dodatków uszlachetniających olejów smarowych. W etapie elucji mieszaniną dichlorometan:metanol 95:5 v/v elucji praktycznie z czołem eluentu podlegają składniki, które były eluowane z retencją przez toluen, a elucji z retencją podlegają najbardziej polarne składniki grupy żywic (R), najbardziej polarne dodatki uszlachetniające olejów smarowych, a także nieznacznej elucji niektóre najmniej polarne składniki asfaltenów. Natomiast, zdecydowana większość składników grupy asfaltenów pozostaje na starcie w postaci ciemnobrązowej, fluoryzującej czerwono w świetle lampy „366 nm” grupy asfaltenów oraz niektóre najbardziej polarne składniki, będące produktami utleniania grupy R lub / i dodatków uszlachetniających olejów smarowych. Powyższy opis dotyczy ściśle elucji realizowanej z malejącą siłą elucyjną eluentu – najpierw elucja mieszaniną dichlorometan:metanol 95:5 v/v, potem toluenem, na końcu n-heksanem. Wówczas w pierwszym etapie elucji praktycznie wszystkie składniki próbki są rozpuszczalne w eluencie. Natomiast, gdy elucja jest wykonywana stopniowo w kierunku rosnącej siły elucyjnej eluentu, obraz rozdzielania jest z reguły dość znacznie różny od elucji z malejącą siłą elucyjną eluentu. Jest to spowodowane brakiem rozpuszczalności grupy asfaltenów (Asph), a także tylko częściową rozpuszczalnością składników grupy żywic (R) i niektórych dodatków uszlachetniających w n-heksanie. Powoduje to tylko częściową elucję składników grupy P/ N/ O/ A₁, A₂, A₃⁺ w pierwszym etapie rozdzielania. Następnie, podczas etapu elucji toluenem, w którym są rozpuszczalne wszystkie składniki badanych próbek, ma miejsce elucja praktycznie z czołem eluentu pozostałych na starcie składników grupy P/ N/ O/ A₁, A₂. W przypadku, gdyby w badanej próbce znajdowały się składniki nierozpuszczalne w toluenie, podobny efekt miałyby miejsce w trzecim etapie elucji – mieszaniną dichlorometan : metanol 95:5 v/v. W praktyce tego nie zaobserwowano, jednakże, obrazy plamek materiałów zawierających asfalteny, żywice i / lub względnie polarne dodatki uszlachetniające do olejów po trzecim etapie elucji z rosnącą siłą elucyjną eluentu są różne i specyficzne dla różnych badanych materiałów naftowych (rys. 1–8).

W konsekwencji istnienia i wykorzystania opisanych zjawisk, stosując rozwijanie stopniowe w kierunku rosnącej i malejącej siły elucyjnej, otrzymuje się zróżnicowane obrazy chromatogramów TLC, różne i charakterystyczne dla różnych niskolotnych produktów naftowych, których cechy charakterystyczne po zestawieniu w tabelach wartościowania podobieństwa cech pasm / plamek na chromatogramach TLC umożliwiają jednoznaczną identyfikację materiału „winnego” w postaci przyporządkowania mu materiału odniesienia, tak na bazie bezpośrednio obserwacji chech chromatogramów pod lampą "254 nm" i "366 nm", jak na podstawie cech pasm / plamek na odpowiednich fotografiach cyfrowych.

4. Wnioski końcowe (Conclusions)

Wśród materiałów poddanych badaniom identyfikacyjnym znajdowały się frakcje z destylacji próżniowej i strumienie ich rafinacji, destylaty próżniowe, pozostałości atmosferyczne i próżniowe, różnego typu oleje opałowe, finalne produkty naftowe w postaci olejów bazowych, smarowych, olejów napędowych, paliwa lotniczego i inne. Uwzględniono też różne szarże produkcyjne wyżej wymienionych wyrobów.

Problem pojawiania się przecieków niskolotnych frakcji i produktów naftowych do wody chłodzącej lub kondensatu pary technologicznej w instalacjach procesowych rafinerii ropy naftowej, a także zdarzające się okresowo skażenia środowiska, tzn. wód powierzchniowych czy gleb tego rodzaju produktami naftowymi, wymaga dysponowania narzędziem zapewniającym możliwie szybką i łatwą identyfikację miejsca powstania nieszczelności w instalacji procesowej lub źródła skażenia środowiska. Badania niniejszej pracy wykazały, że tzw. fingerprinting („odcisk palca”) niskolotnych frakcji, ich produktów o różnym stopniu rafinacji, czy nielotnych finalnych produktów naftowych, w tym olejów smarowych, spełnia te wymagania i może stanowić bardzo efektywne narzędzie identyfikacyjne, szczególnie wówczas, gdy zawczasu zostanie przygotowana odpowiednia dokumentacja fotograficzna.

Metodyka identyfikacji źródła wycieku zanieczyszczenia wód procesowych niskolotnymi produktami naftowymi przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej, zaproponowana w niniejszym artykule, okazała się bardzo skuteczna, pozwalając na uzyskanie jednoznacznej kwalifikacji materiału „podejrzanego” i stwierdzenia jego identyczności z materiałem „winnym” przecieku / rozlewu. Wykorzystanie innych metod

badań, tzn., porównanie: gęstości, współczynnika załamania światła, lepkości, widm FTIR, widm UV-VIS, chromatogramów destylacji symulowanej, chromatogramów HPLC w układzie faz normalnych, prowadziło do uzyskania potwierdzenia identyfikacji, ale z reguły nie było to konieczne i wystarczyło ograniczyć się do wykonania procedury TLC zaproponowanej w tej pracy.

Porównanie podobieństw pasm / plamek na chromatogramach TLC, albo na fotografiach cyfrowych, powinno mieć miejsce po każdym etapie rozwijania plamek, zarówno dla chromatografów cienkowarstwowych wykonywanych w kierunku rosnącej siły elucyjnej, jak i dla tych wykonywanych w kierunku malejącej siły elucyjnej oraz pod lampą "254nm" i 366nm", jednak porównywanie tych cech po trzecim etapie rozwijania chromatogramów w/g opisanej tu ;procedury elucji stopniowej, prowadzi do najbardziej jednoznacznych rezultatów.

Procedura analityczna składa się z następujących etapów:

- Odwodnienia, korzystnie według tu zaproponowanej procedury i rozтворzenia próbki przecieku w lotnym rozpuszczalniku organicznym, np. w n-pentanie, n-heksanie lub dichlorometanie oraz usunięcia ewentualnego materiału mineralnego i / lub humusowego na drodze wirowania lub filtracji;
- Wykonania kilkustopniowego rozdzielania próbki materiału „winnego”, korzystnie, obok próbek materiałów „podejrzanych”, techniką TLC na płytce Si60 F₂₅₄ o długości warstwy 7–10 cm, dwukrotnie, tj: w kierunku rosnącej oraz malejącej siły elucyjnej z zastosowaniem n-heksanu – na wysokość ok. 7–10 cm (korzystnie 9 cm), toluenu – na wysokość, odpowiednio ok. 4–6 cm (korzystnie 5,5 cm) oraz mieszaniny dichlorometan:metanol 95:5 v/v – na wysokość 2,5–3,5 cm (korzystnie 3,5 cm);
- Udokumentowania rezultatów rozdzielania techniką fotografii cyfrowej w warunkach wizualizacji, oddzielnie, pod lampą „254 nm” i „366 nm”;
- Dokonania porównawczej analizy uzyskanych pasm / plamek na powierzchni wysuszonych płytek, korzystnie, po każdym z etapów, tzn. po dozowaniu i po każdym z kolejnych etapów rozwijania chromatogramu TLC, oddzielnie – pod lampą „254 nm” i „366 nm”. *Uwaga!–Podczas obserwacji pasm / plamek pod lampą UV należy bezwzględnie stosować okulary ochronne z filtrem światła UV! Analiza pasm / plamek na płytkach TLC powinna obejmować ich kształt, a szczególnie barwę i rozkład barwy światła fluorescencji. Celowe jest przygotowanie tablic wartościowania podobieństwa pasm / plamek na chromatogramach TLC w sposób zaproponowany w niniejszej pracy.*

W przypadku posiadania archiwalnej dokumentacji fotograficznej, wystarczające może okazać się wykonanie chromatogramu TLC tylko dla próbki „winnej” i porównanie rezultatów z wyglądem pasm / plamek na fotografiach archiwalnych. Przygotowanie fotograficznej dokumentacji archiwalnej dla materiałów stanowiących potencjalne źródło skażenia / przecieku procesowego jest stosunkowo pracochłonne. Jednakże, wydaje się celowe, szczególnie dla tych strumieni procesowych, gdzie prawdopodobieństwo przecieku / powstania nieszczelności instalacji procesowej jest względnie wysokie. Korzystne mogłoby być też dysponowanie tego rodzaju dokumentacją fotograficzną dla silnikowych i innych powszechnie używanych olejów smarowych, w celu łatwego i szybkiego wyjaśnienia jakiego rodzaju olej smarowy, bądź inny niskolotny produkt naftowy jest źródłem skażenia środowiska, gdy takie nastąpi.

Znaczenie uzupełniające i potwierdzające ma oznaczenie gęstości i współczynnika załamania światła w temp. 70 °C niskolotnego materiału naftowego stanowiącego skażenie środowiska / przeciek.

Podziękowania

Dziękujemy Grupą LOTOS SA za pomoc i współpracę w procesie przygotowania niniejszej pracy !

Literatura

(Literature)

1. Norma IP 314/74, *IP standard 314/74* (1988).
2. Y. W. Wang, T. F. Yen, *Rapid separation and characterization of fuels by Thin Layer Chromatography*, J. Planar Chromatogr., **3** (1990) 376-380.
3. Vreven F., "Neue Perspektiven in der chemischen Analytik von Bindemitteln wie Bitumen und Teer", *New perspectives in the chemical analytics of binders such as bitumen and tar*, Asphalt, **1** (1994).
4. K. Dunn, G.V. Chilingarian, H. Lian, Y.Y. Wang, T.F.Yen, *Chapter 11 Analysis of Asphalt and Its Components by Thin-Layer Chromatography*, Develop. in Petroleum Sci., **40**, part B (2000) 305.
5. S. Chattopadhyay, S. Das, R. Sen, *Rapid and precise estimation of biodiesel by high performance thin layer chromatography*, Appl. Energ. **88** (2011) 5188.
6. S. Agatonovic-Kustrin, Ch. M. Loescher, *Qualitative and quantitative high performance thin layer chromatography analysis of Calendula officinalis using high resolution plate imaging and artificial neural network data modeling*, Anal. Chim. Acta **798** (2013) 103–108.
7. M. A. Hawrył , M. Waksmundzka-Hajnos, *Two-dimensional thin-layer chromatography of selected Polygonum sp. extracts on polar-bonded stationary phases*, J. Chromatogr. A **1218** (2011) 2812–2819.

8. M. Jaszczółt, G. Boczkaj, A. Lewandowski, A. Skrzypczak, A. Królicka, M. Kamiński, „Badania nad dobozem najkorzystniejszego składu eluentu do rozdzielania metabolitów wtórnych z grupy naftochinonów i flawonoidów z zastosowaniem chromatografii planarnej w normalnym i odwróconym układzie faz”, *A research on the composition of the eluent for separation of plant metabolites by reverse phase planar chromatography*, *Cam. Sep.* **3 (1)** (2011) 147-160.
9. H. A. Khan, I. A. Arif, J. B. Williams, A. M. Champagne, M. Shobrak, *Skin lipids from Saudi Arabian birds*, *Saudi J. of Biol. Sci.* (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.09.008>
10. M. J. Baran, P. K. Zarzycki, „Szybka metoda frakcjonowania lipidów i substancji niepolarnych w piórach ptaków z wykorzystaniem termostатовanej mikrochromatografii planarnej (micro-TLC)”, *Fast method for fractionation of lipids and related non-polar substances from birds' feathers using thermostated micro-TLC*, *Cam. Sep.* **3 (1)** (2011) 221-227.
11. P. K. Zarzycki, M. M. Ślącza, E. Włodarczyk, M. J. Baran, *Micro-TLC Approach for Fast Screening of Environmental Samples Derived from Surface and Sewage Waters*, *Chromatographia* **76** (2013) 1249–1259.
12. P. K. Zarzycki, M. M. Ślącza, M. B. Zarzycka, M. A. Bartoszek, E. Włodarczyk, M. J. Baran, *Temperature-controlled micro-TLC: A versatile green chemistry and fast analytical tool for separation and preliminary screening of steroids fraction from biological and environmental samples*, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* **127** (2011) 418–427.
13. M. Jeleń, B. Morak-Młodawska, K. Pluta, *Thin-layer chromatographic detection of new azaphenothiazines*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **55** (2011) 466–471.
14. D. D. Joshi, *Herbal Drugs and Fingerprints*, 2012 Evidence Based Herbal Drugs, Springer India 2012, http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-81-322-0804-4_3#
15. A. Puscas, A. Hosu, C. Cimpoiu, *Application of a newly developed and validated high-performance thin-layer chromatographic method to control honey adulteration*, *J. Chromatogr. A* **1272** (2013) 132–135.
16. M. Kucharska, J. Grabka, *A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes*, *Talanta* **80** (2010) 1045–1051.
17. A. A. Herod and M.-J. Lazaro, *Thin-Layer (Planar) Chromatography*, *Encyclopedia of Separation Science*.
18. V. L. Bebola, L. Membrado, M. P. Domingo, P. Henrion, R. Garriga, P. González, F. P. Cossío, A. Arrieta, J. Vela, *Quantitative Applications of Fluorescence and Ultraviolet Scanning Densitometry for Compositional Analysis of Petroleum Products in Thin-Layer Chromatography*, *J. Chromatogr. Sci.*, **37** (1999) 219-226.
19. S. J. Pollardt, S. E. Hrudehy, *Hydrocarbon Wastes at Petroleum- and Creosote-Contaminated Sites: Rapid Characterization of Component Classes by Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection*, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 2528-2534.
20. B.-J. Yang, L. Zheng, X.-T. Han, M.-G. Zheng, *Development of TLC-FID technique for rapid screening of the chemical composition of microalgae diesel and biodiesel blends*, *Fuel* **111** (2013) 344–349.
21. M. Kamiński, J. Gudebska, T. Górecki, R. Kartanowicz, *Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography-flame ionisation detection*, *J. Chromatogr. A* **991** (2003) 255–266.
22. E. Alsbou, R. Helleur, *Whole sample analysis of bio-oils and thermal cracking fractions by Py-GC/MS and TLC-FID*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **101** (2013) 222–231.
23. S. Wang, G. Guo, Z. Yan, G. Lu, Q. Wang, F. Li, *The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection*, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 368–374
24. Kamiński M., Gudebska J., „Materiały V Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej”, *Materials from Vth Polish Conference on Analytical Chemistry*, Gdańsk (1995) 544.
25. Gaca J., „Analiza stosowanych metod oznaczania produktów naftowych w gruncie i wodach gruntowych”, *Review of methods used for the determination of oil products in the soil and in the groundwater*, Kielce, Amelówka, (1997) 107-117.
26. Gudebska J., Kamiński M., *The method of identification of low-volatile petroleum products utilizing thin-layer chromatography*, *Chem. Anal. (Warsaw)*, **43** (1998) 859-865.