

TPH בסקרי קרקע



ד"ר גיל כ"ץ
אייל שורץ, מהנדס כימי

מה זה Petroleum Hydrocarbons

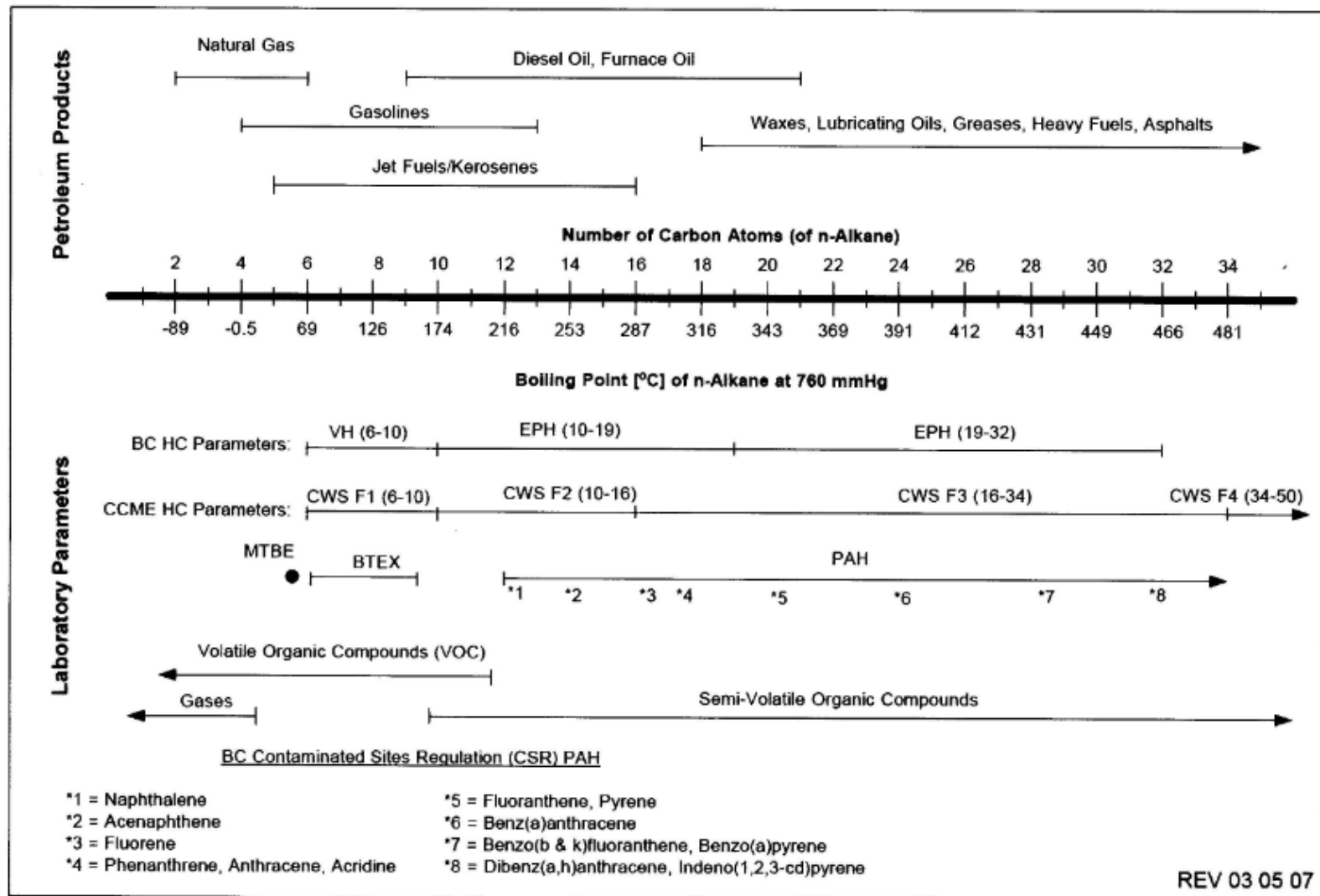
שרשראות פחמימנים הנגזרות מתוצרי נפט, לדוגמא:

-בנזין,
-סולר לתחבורה,
-סולר להסקה,
-דס"ל,
-נפטא,
-שמני הידראולי,
-שמני סיכה,
וכו'



Petroleum Hydrocarbons מה זה

Petroleum Hydrocarbon Products and Associated Laboratory Parameters



REV 03 05 07



הבעיה באנליזת TPH בקרקע

אנליזת מדידת ה-TPH מודדת את ריכוזי הפחמימנים בקרקע.

הדילמה היא כיצד להפריד בין פחמימנים הנגזרים מתוצרי הנפט (בנזין, סולר, מזוט, שמן מינרלי,

שמן הידראולי ועוד...) לבין פחמימנים הנמצאים בצורה טבעית בקרקע, כמו צמחים לדוגמא.

דוגמא של ריכוזי TPH של צמחים בקרקע (קרקע חרסית ודומה לה, מכילה בין 2-6% LOI):



Dried Oak Leaves
18,000 mg/kg



Grass — 14,000 mg/kg

שיטות מדידה

ישנן 2 שיטות אנליטיות עיקריות:

1. EPA 418.1 ב-FTIR – שיטה זולה הנותנת כמות כוללת של פחמימנים לא פולאריים בקרקע.

2. EPA 8015 ב-GC/FID – נותנת פירוט של קבוצות הפחמימנים בקרקע.



שיטות אנליזה - FTIR

- Method is developed for determination non-polar extractable substances in soil, ground water, drinking water, waste water and leachate.
- Extraction solvent is tetrachloroethylene
- Co-extracting polar compounds are adsorbed from dried extract by shaking with silica gel
- IR spectrum of dried extract is measured in 10 mm cuvette with quartz sides in wavenumber range 2600–3300 cm^{-1} single beam IR instrument. The IR is connected with PC and the special software save the absorb spectrum of measured extraction solvent.



שיטות אנליזה - FTIR

- **Sample homogenization** – before weighing the sample is manually homogenized. In case of large particles presented in the sample (more than 5 mm) the sample is crushed in jaw crusher.
- **Sample weighing** – standard weigh of sample is 10 g. If it is obvious that the sample is contaminated, the sample weigh is lower.
- **Sample drying** – The sodium sulphate Na_2SO_4 is added to the sample and mixed. Dried sample should strew and do not stick on walls of extraction glass bottle.
- **Sample extraction** – 30 ml of tetrachloroethylene C_2Cl_4 is added to the dried sample and the mixture is shaken on horizontal shaker (speed 150 min^{-1}).
- **Extract separation** – extract is filtered thru paper filter. Filtrate is collected to the volumetric flask.
- **Extract clean-up** – is the same as water extract clean-up. Adding of activated silica gel and shaking.



שיטות אנליזה - FTIR

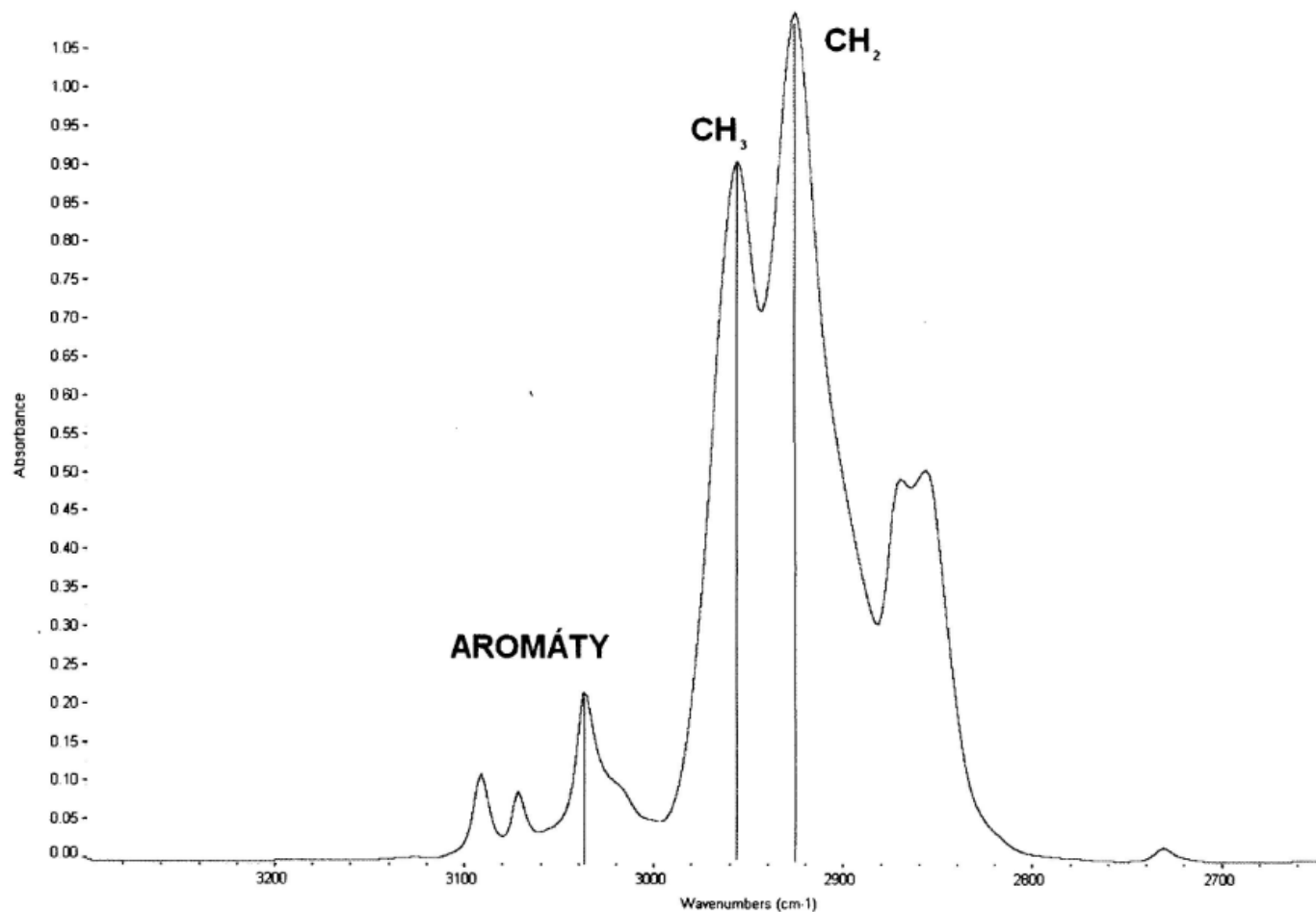
- The concentration is calculated from maximum absorption values A_1 , A_2 and A_3 of the extract on three different wavenumbers, that correspond to vibration of C-H bound in characteristic atom groups:

A_1 (aromatics and olefinics =CH-)	$3\ 055 \pm 25\text{ cm}^{-1}$
A_2 (asymetrics -CH ₃)	$2\ 960 \pm 15\text{ cm}^{-1}$
A_3 (asymetrics -CH ₂)	$2\ 925 \pm 15\text{ cm}^{-1}$

- A lot of non-polar organic compounds can be determined by IR spectrometry. The sensitivity for aromatic compounds is smaller other techniques. There is no possibility to distinguish nature products by IR spectrometry. IR allows partially describe what type of hydrocarbons are presented in the sample. This information is based on absorption band ratios of -CH₃, -CH₂, =CH- groups. For better description of contamination is necessary to make GC analysis.



שיטות אנליזה - FTIR



גרף לדוגמא:

שיטות אנליזה - FTIR

- W-TPHW-IR

Wastewater

- required volume of sample 0,5 L
- LOQ 0.1 mg/L, measurement uncertainty (MU) 20 %

- W-TPH-IR

Drinking and groundwater

- required volume of sample 1 L
- LOQ 0.05 mg/L, MU 20 %

- S-TPH-IR

Soil and solid

- LOQ 21 mg/kg dry matter, MU 40 %.



שיטות אנליזה - FTIR

יתרונות:

- שיטה מהירה וזולה יחסית.

חסרונות:

- הריכוז המתקבל הינו של כל הפחמימנים בקרקע, כך שלא ניתן להפריד בין פחמימנים טבעיים למרכיבים מתוצרי נפט.



שיטות אנליזה – GC/FID

מדידה פרטנית: בשיטת EPA 8015: מדידה ב-GC-FID של חומרים אורגנים לא הלוגנים.

השוואה של הכרומוטוגרמה המתקבלת ב-GC לסטנדרטים, כך שניתן לקבל כמויות של טווחים שונים:

Gasoline range (GRO)	>C6-C10
Diesel range (DRO)	>C11-C28
Lube oil range	>C28-C35

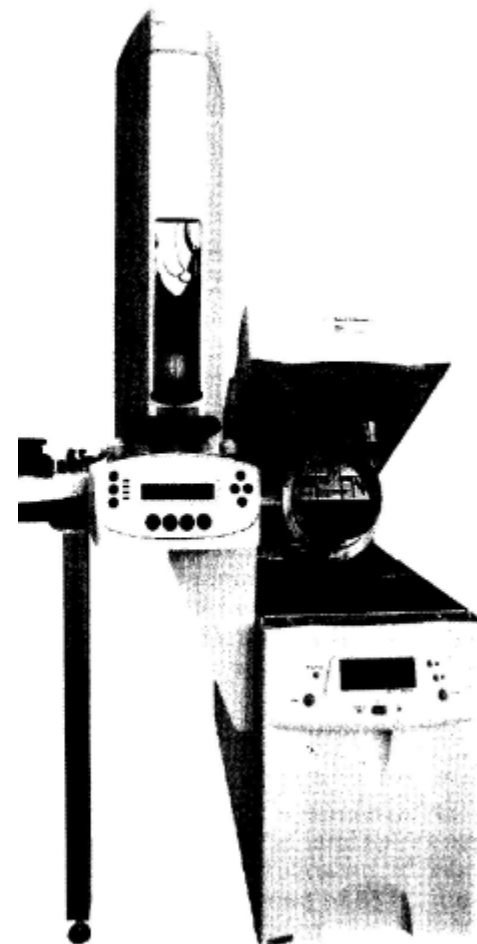


שיטות אנליזה – GC/FID

The GC/FID method is used for analysis of extractable hydrocarbons which are usually products of crude oil distillation. Refined fractions obtained during petroleum processing are mentioned in the following table.

	Boiling point (°C)	n-Alkanes
Gas hydrocarbons	< 5	C1 - C4
Light gasoline	30 - 85	C5 - C6
Heavy gasoline	85 - 180	C7 - C10
Paraffin oil	180 - 270	C11 - C15
Gas oil	270 - 370	C16 - C22
Vacuum spirits	370 - 550	C23 - C45
Vacuum waste	over 550	> C46

The GC/FID method is capable to analyze hydrocarbons in range of boiling point 85 to 350 °C. Low boiling fractions like Gas hydrocarbons or Light gasoline cannot be determined using by method GC/FID as well as heavy hydrocarbons like Vacuum Spirits and Vacuum Waste.



שיטות אנליזה – GC/FID

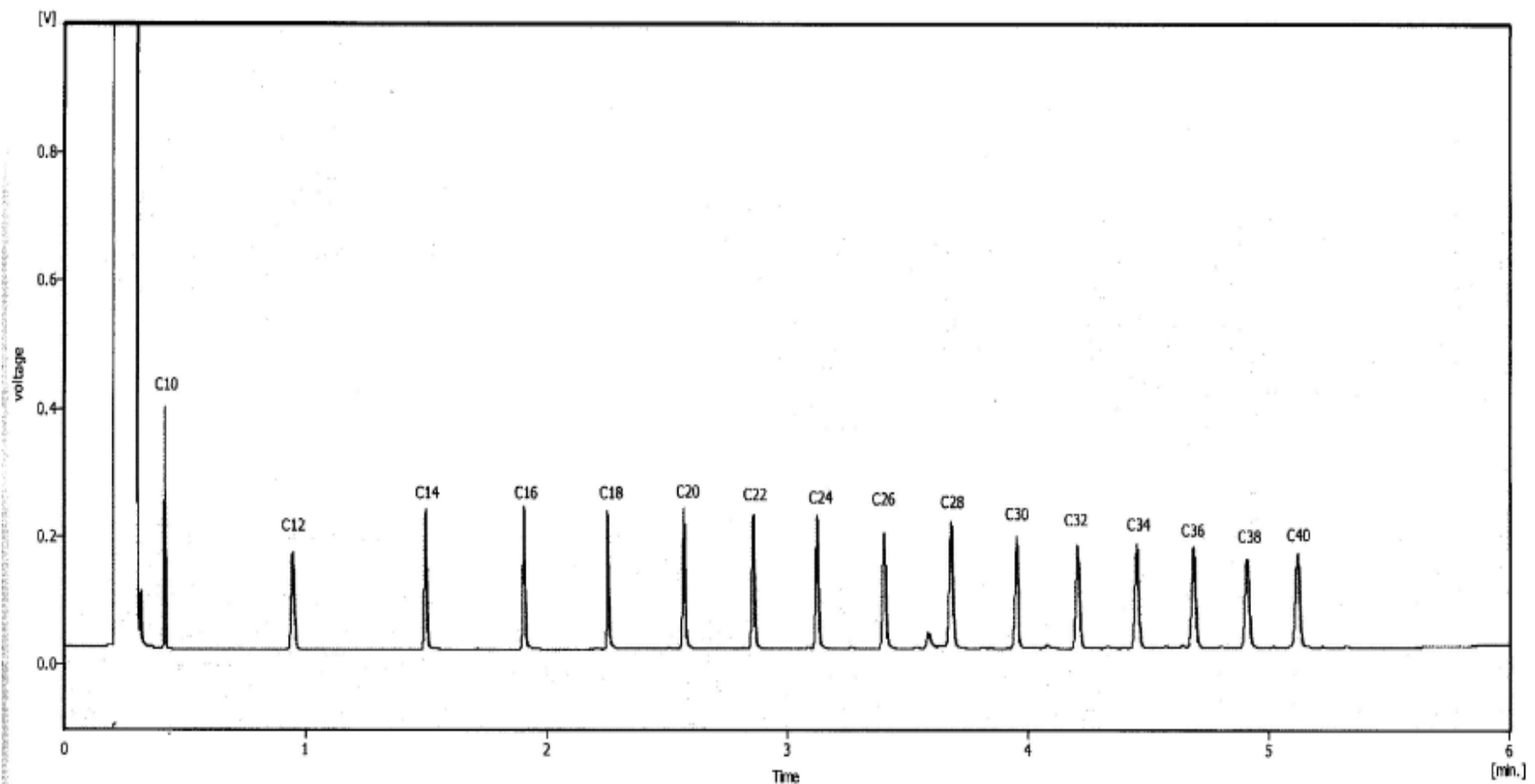


Fig. 1 Chromatogram of Standard Alkanes Mix 12 (Mixture of even Hydrocarbons from C10 to C40)



שיטות אנליזה – GC/FID

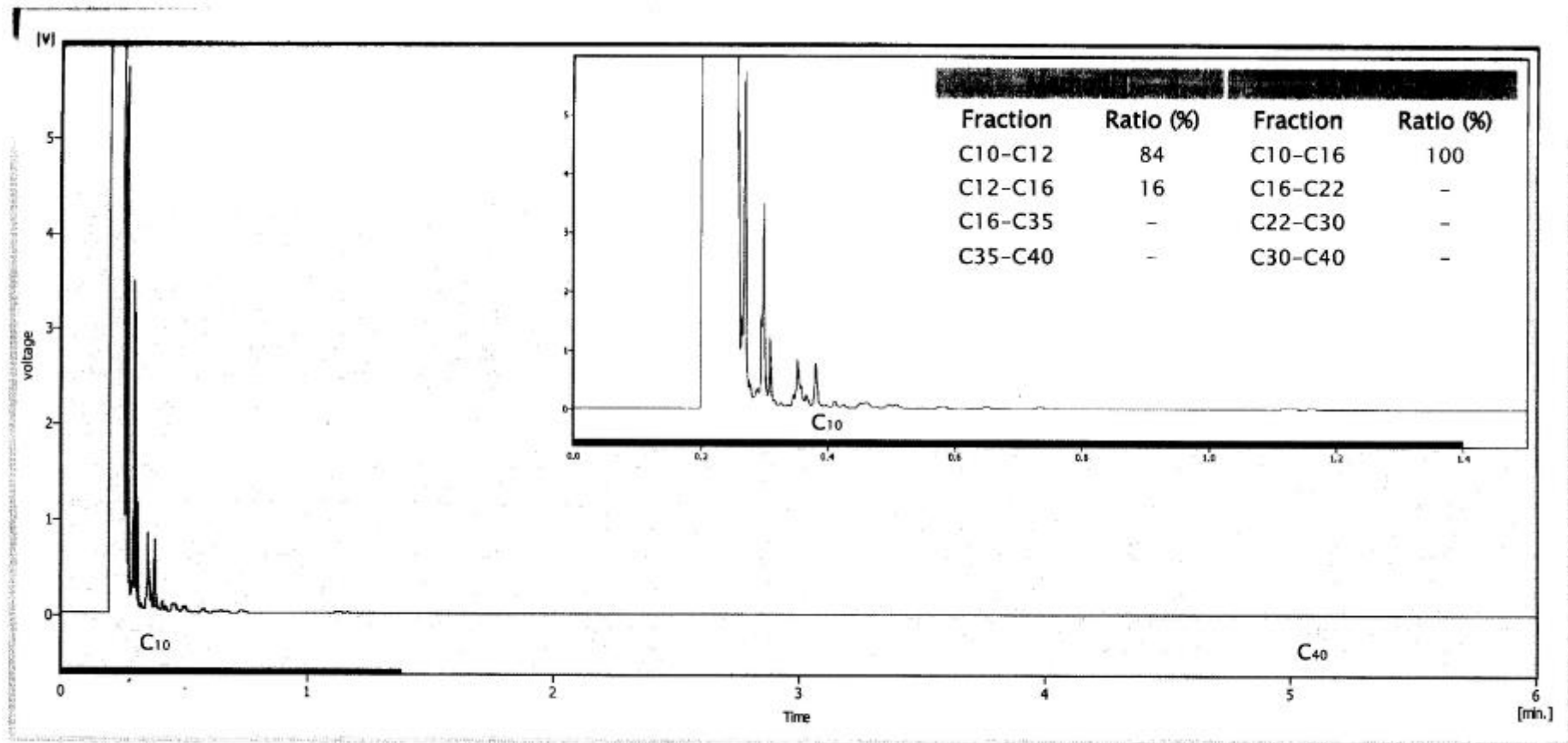


Fig. 8 RFA Gasoline

שיטות אנליזה – GC/FID

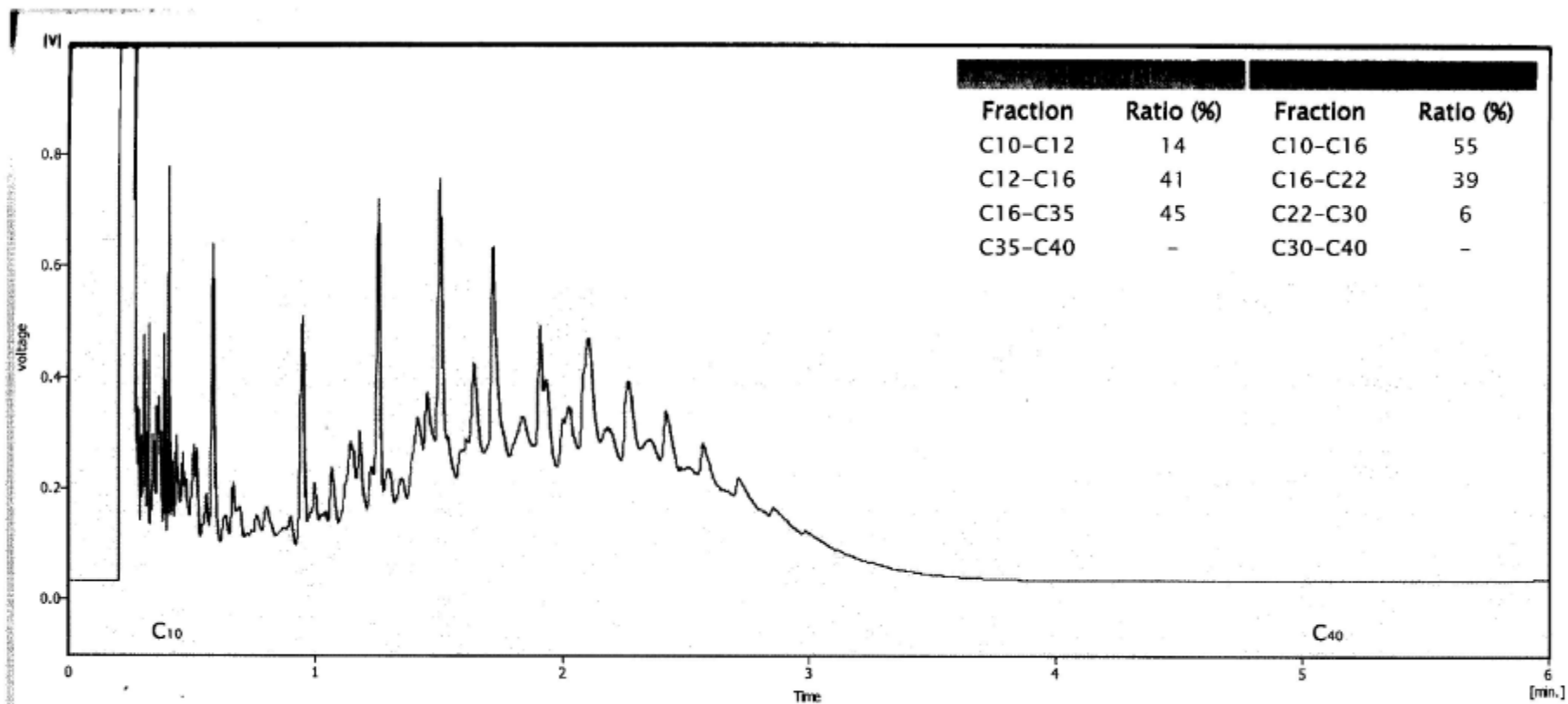


Fig. 9 Diesel Fuel #2

שיטות אנליזה – GC/FID

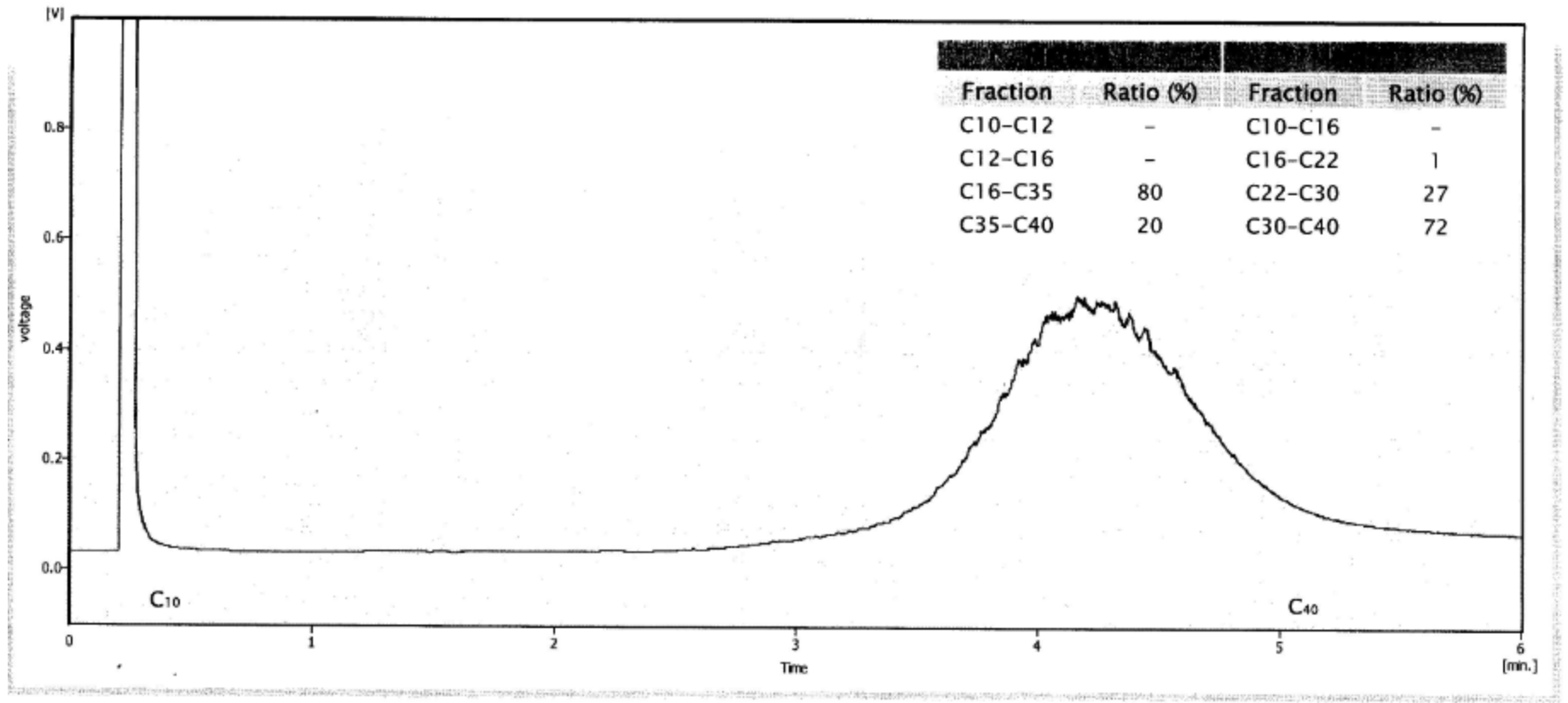


Fig. 16 SAE 30W Motor Oil

שיטות אנליזה – GC/FID

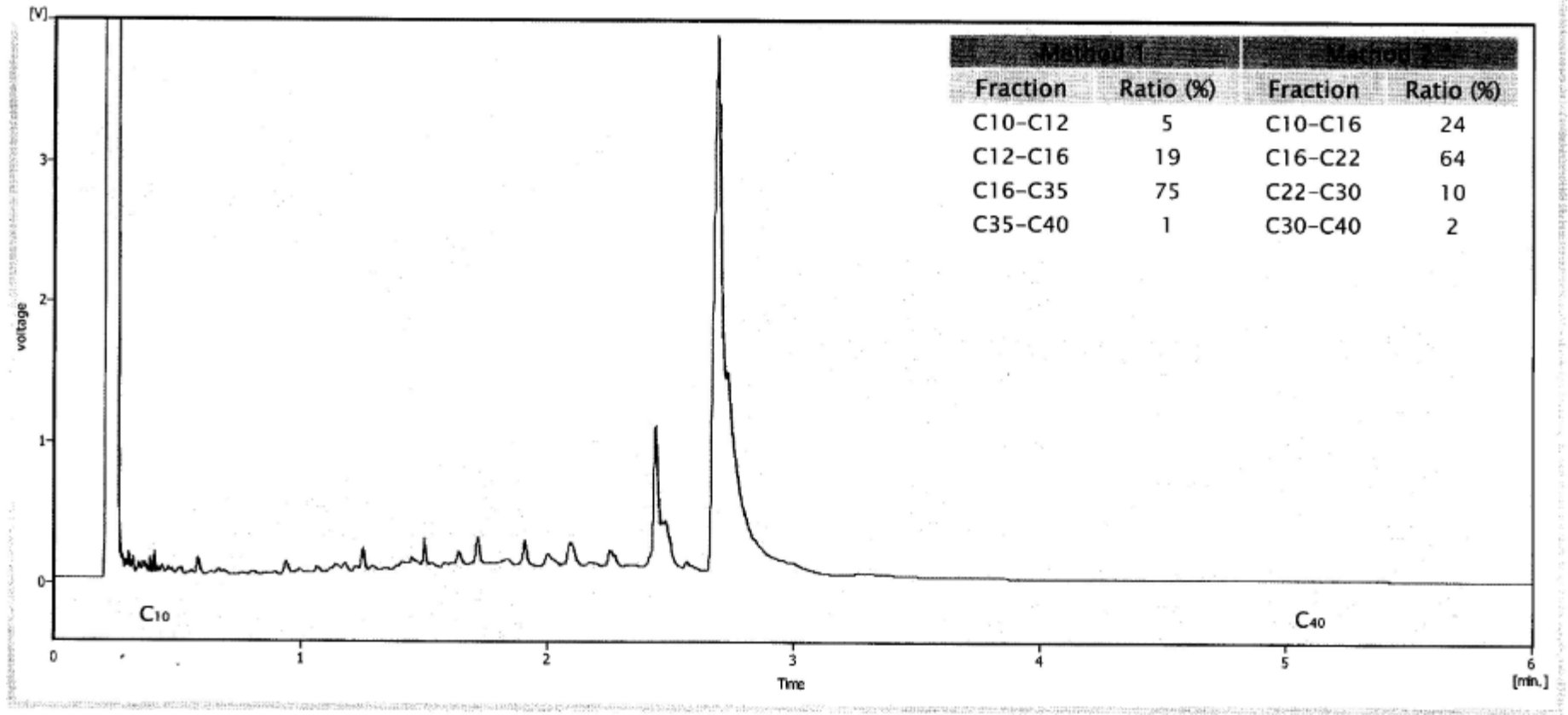


Fig. 13 Biodiesel 100 (Consumer Grade)

שיטות אנליזה – GC/FID

יתרונות:

- ניתן לאבחן את המרכיבים המאפיינים בקרקע כך שניתן להגיד האם המרכיבים הינם מתוצר נפט או שהינם מרכיבים טבעיים בקרקע.

חסרונות:

-יקרה יותר מ-FTIR



הבעייתיות בשיטת FTIR

השילוב של בדיקת חובה (ב-FTIR) של נוכחות פחמימנים בסקרי קרקע וערך סף נמוך להשוואה, 100 מ"ג/ק"ג ח"י, הינו בעייתי במיוחד כאשר שיטת הבדיקה אינה מאפשרת להבדיל בין מרכיבים המהווים זיהום לבין מרכיבים טבעיים.

וכל זאת, ברמת דיוק הנפלת מ-20 מ"ג/ק"ג ח"י, ואי-וודאות של 40%.

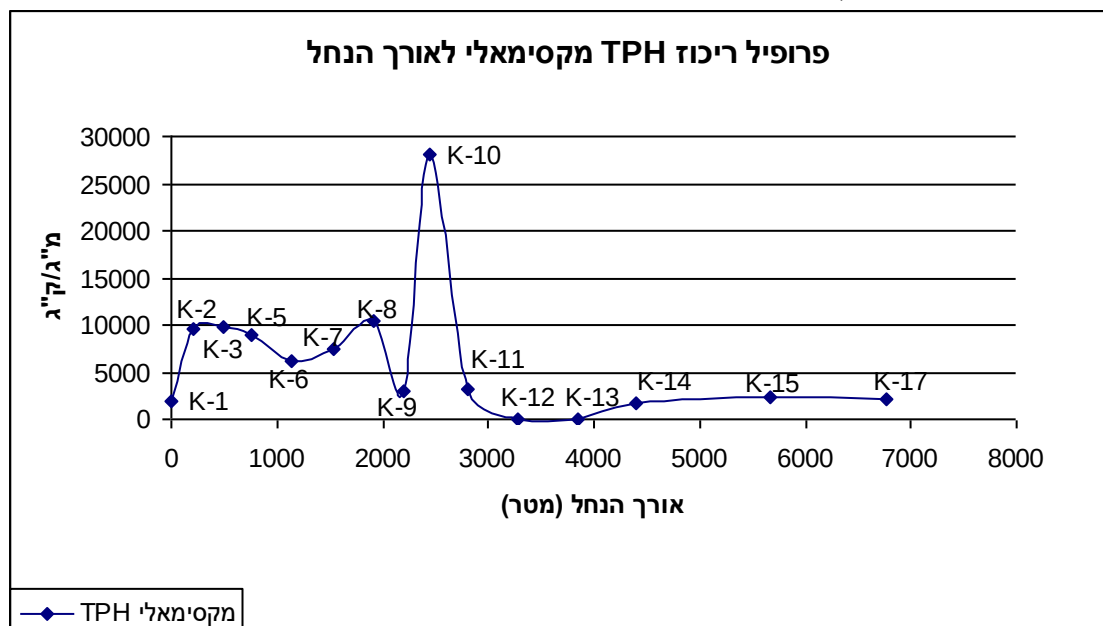
במקרים רבים, החשש לזיהום קרקע באתר מסוים הינו נמוך, מאחר ולא הייתה נוכחות של פעילות תעשייתית, אך בסקר הקרקע נמצאו ערכים גבוהים מ-100 מ"ג/ק"ג בשיטת FTIR. דרישה לפינוי הקרקע, במקרה זה, גורמת להוצאה כבדה ולא מוצדקת, ובעיות רישוי ואכיפה.



הבעייתיות בשיטת FTIR - דוגמאות

סקר קרקעית נחל הקישון - 2006

בסקר זה בוצעו 17 קידוחים בקרקעית נחל הקישון וניטלו דוגמאות מכל קידוח בעומקים שונים למגוון של אנליזות – מתכות, אורגנים ו-TPH לפי EPA 418.1.



לשם השוואה בוצע גם קידוח רקע בקרקע בתולית אשר לא היה בה חשש לזיהום. בחלק העליון של הקרקע נמצאו ערכי TPH של 3,000 מ"ג/ק"ג ח"י – תוצאה גבוהה ואינה אופיינית.

הבעייתיות בשיטת FTIR - דוגמאות

סקר קרקע – תחנת מעבר למתכות במרכז הארץ

בסקר קרקע באתר תחנת מעבר מתכות, בוצעו 11 קידוחים עד עומק 2 מטר, וניטלו דוגמאות לאנליזות TPH ב-FTIR וכן ב-GC-FID.

נמצאו 3 נקודות על פני הקרקע בלבד, בהם נמצאו ערכי TPH ב-FTIR בין 100-300 מ"ג/ק"ג, אך ב-GC-FID לא נמצאו ערכים חורגים. בכל זאת הוחלט להוציא ולפנות את הקרקע סביב נקודות אלו.

בדיגום המוודא בבור החפירה, נמצאו 2 נקודות עם ערכי TPH ב-FTIR של 100-160 מ"ג/ק"ג, אך עבור 2 נקודות אלו נמצאו ערכים מתחת לסף הגילוי ב-GC-FID. בכל זאת התבקש בעל הקרקע לפנות כמות אדמה נוספת.



הבעייתיות בשיטת FTIR - דוגמאות

סקר קרקע – תחנת מעבר למתכות במרכז הארץ

<u>148</u>	<u>303</u>	67	<u>137</u>	(FTIR) TPH
39	138	57	49	TPH-GC-FID (C10-C40)
<2	<2	<2	<2	TPH-GC-FID (C10-C12)
<3	<3	<3	<3	TPH-GC-FID (C12-C16)
29	107	37	40	TPH-GC-FID (C16-C35)
8	30	18	7	TPH-GC-FID (C35-C40)

הבעייתיות בשיטת FTIR - דוגמאות

סקר קרקע – מחסן במרכז הארץ

TPH (FTIR)	1,230	17,100	14,700
DRO (C10-C28)	604	1,700	4,350
GRO (C6-C10)	<35	<35	<35
C10-C40	1,060	6,140	10,700
C10-C12	<2	<2	<2
C12-C16	9	10	56
C16-C35	861	4,100	8,010
C35-C40	190	2,030	2,650