水中矿物油检测技术研究

傅潇然 赵友全 范世福
(天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072)4

摘 要 河流、湖泊、码头、水库中矿物油污染问题越来越严重,矿物油污染监测问题已经为环保部门高度重视,各种检测水中油的仪器和方法也不断发展起来。本文分析了水中矿物油检测技术的基本工作原理和仪器方法,包括:红外光谱法、紫外分光光度法、光反射法和紫外荧光法,比较了不同方法在测定矿物油时各自的优点和缺陷。其中,紫外荧光检测由于灵敏度高,速度快,便携,可用于实时在线连续检测,且检测结果具备很高的可靠性,成为未来水中油检测优先考虑的方法。

关键词 水中油;矿物油;分光光度;紫外荧光
中图分类号 O657.3

矿物油对水体和环境的污染已成为一个越来越为全球所广泛关注的严重问题,随着我国经济的快速发展,矿物油污染监测问题已经为环保部门高度重视,各种检测水中油的仪器和方法也不断发展起来,其中包括:重量法、超声法、浊度法、色谱法、紫外吸收法、红外分光光度法、非色散红外吸收法、荧光光度法等等[1-2]。近年来,矿物油也已逐渐成为我国环境水体监测的主要污染物之一。由于方法原理的不同,我国目前主要的重量法、红外吸收法、紫外吸收法、荧光法等测定方法,得到的结果差别也很大。

1 红外光度法

对于水中矿物油类物质,第一步先用四氯化碳进行萃取,再在红外光谱议上测定总萃取物,然后用硅酸镁层析柱吸附脱去其中的极性物质,以测定矿物油类物质的量。我国于 1997 年制定并颁布了"水质石油类和动植物油的测定红外光度法"(GB/T 16488—1996)国家标准,该标准规定了红外光度法测定的原理、仪器和测量步骤。该标准包括红外分光光度法和非色散红外光度法两种方法。其中非色散红外光度法对不同组成的待测样品适应性较差,其在对水中矿物油进行分析测定时,测定结果的准确性受待测样品与"标准油"芳香烃含量差异大小的影响。目前我国普遍使用的专用测油仪基本上都是采用单光路扫描方式,通过测定在 $2930cm^{-1}$,$2960cm^{-1}$和 $3030cm^{-1}$全部或部分 C-H 伸缩振动吸收谱带处有特征吸收,能将甲基、亚甲基以及芳环中的碳氢键全面测定出来,又因为在这三个波长处会产生干扰的其他物质也很少,因此可以很方便地求得其中矿物油的总浓度,而且不受油组分和油标样不同的影响,结果准确可靠[3]。

除了进口的基于非分散红外吸收原理的测油仪之外,目前我国普遍使用的专用测油仪由于结构和加工精度的限制,仪器还存在如下缺陷:不能同时获得三个功能结构波长处的信息,分析速度慢;灵敏度较低,很难满足地表水等低含量样品的检测;萃取和样品采集完全是手工操作;溶剂用量多,所用萃取剂 CCl_4对环境会产生二次污染,且污染大,对操作人员健康有害[4]。

2 紫外分光光度法

该方法主要依靠水中矿物油类在紫外光区存在特征吸收。一般原油的两个吸收峰波长为 225nm 和 254nm,而芳香族化合物的主要吸收波长为 250-260nm;带有共轭双键化合物的主要吸收波长为 215-230nm。在紫外光区进行比色定量前,先利用石油醚在酸性条件下萃取出水中的油份。但在浊度较高的水中若以石油醚作萃取剂,则很容易产生乳化现象,为了减少这种情况,可以正己烷作为萃取剂直接从水中萃取油。该方法最低检出限为 0.025mg/L,油的平均回收率达到 96% 以上。因为油份的来源以及组成的不同,其所具有的吸收曲线也不相同,所以恰当的选择标准油是测定的关键[5]。但由于油的组份复杂,国内至今尚未制定出适合紫外分光光度法的标准油品。

该方法由于灵敏度高、精密度好,已为国内外广泛采用,特别是含油量低的矿井水中,常采用该法进行测定。但是与红外光度法相似,其作为传统测定法

收稿日期:2008-01-16
作者简介:傅潇然(1982-),硕士研究生,研究方向:水质监测仪器及技术的研究。

同时具有以下弊端[6]:1)取样要求比较严格,各容器要用自来水或蒸馏水仔细洗涤,取样时应按规定的地点、位置和时间取样,目前尚缺乏高保真油水取样装置。2)操作程序严谨,必须严格按照操作规程进行。3)分光光度计的工作环境要求苛刻。4)需时长,化验一个污水样需半小时的时间,效率较低。

3 光反射法

现有一种利用光反射法进行海上漂油实时监测的系统,该方法通过对油膜的反射光谱,反射系数等综合参数的分析,来判断油膜的有无及厚薄,可用于海上油污染的实时测量[7]。

使用光学法识别原油类别的基础为:随着原油中烃类等物质的产地不同,其折射率,吸收系数,荧光光谱的分布会有明显的区别。其中原油的折射率,吸收系数皆大于海水;在受到紫外光激发时,不同类别的油膜所发出的荧光光谱是互不相同的。

当水面上有油膜时,可见光的反射率比无油膜时的反射率大,所以在油膜有无,薄厚和油类种类不同的情况下,根据光线在不同波长的反射率的差异,可以得出油指纹,再通过对比判别即可得出结果。

大量的试验数据表明,通过该仪器的现场监测,可以判别油膜有无及厚薄。但是该方法对工作环境的要求比较高,例如:温度 -20℃ ~ +45℃;湿度 20% ~90% RH;风速 <30m/s;浪高 <20m;安装高度:离海水面 >5m 等。克服光线强弱变化的干扰,对油膜厚度进行定量分析等功能还有待于进一步完善。

4 紫外荧光法

目前,我国对水中矿物油含量进行测量时使用现场取样——实验室分析的方法,取样分析方法存在定位随机性大、取样困难、周期长、数据少等缺点,所以研究水中微量矿物油污染在线监测理论及实施技术,对污染控制和环境保护有特别重要的意义,以便可以及时掌握矿物油污染的动态变化趋势。光纤传感技术和荧光光谱分析技术的发展,为研制矿物油浓度光纤荧光测量仪创造了条件[8]。

根据物质分子吸收光谱和荧光光谱能级跃迁机理,具有吸收光子能力的物质在特定波长光(如紫外光)照射下,可在瞬间(10^{-8}s)发射出比激发光波长更长的光,即荧光。荧光物质的分子在吸光过程中可以有几个不同的吸收峰带,不同的荧光物质由于分子结构和能量分布的差异,各自显示出不同的吸收光谱和荧光光谱特性,这就决定了荧光测量法具有很高的选择性和灵敏度。要使物质产生荧光,激发光必须具有与物质相关的频谱特性,即满足受激荧光发射的唯一确定性. 由此可以通过光谱滤光技术进行荧光强度检测,进而实现荧光物质的间接测量。

水中矿物油被激发后,所发射的荧光强度遵循以下公式:

$$F = K\varphi I_0(1 - e^{-\varepsilon bC}) \quad (1)$$

式中:K——仪器常数;φ——物质的荧光效率;I_0——激发光强度;ε——物质克分子吸收系数;b——透过被测水体的光程;C——矿物油含量。

整理式(1),可得到水中矿物油含量 C 与荧光强度 F 的关系:

$$C = [A - B\lg(D - F)] \quad (2)$$

式中:$A = \frac{2.3}{\varepsilon b}\lg K\varphi I_0$;$B = \frac{2.3}{\varepsilon b}$;$D = K\varphi I_0$

当测量仪器和被测油种确定后,A、B、D 也随之确定,因此用某一特定波长的光去激发具有一定荧光效率的矿物油,并采用光谱滤光技术及高灵敏度的光电探测器就可间接地测量出水中矿物油的含量[9]。

采用光纤传感技术可以使得仪器体积小巧,便携,而且仪器本身不直接进入水体,只需将光纤部分浸入即可,系统工作具有很高的安全性。系统构成如图 1 所示。

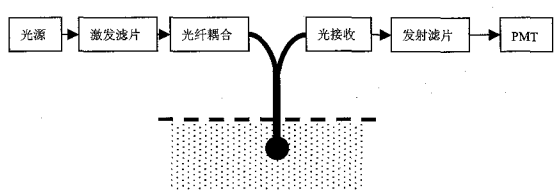


图 1 光纤传感水中油检测系统示意图

检测系统要求有高能量的激发光和高信噪比的检测器,而且由于各地水中油组分不同,呈现有不同的荧光光谱特性,因此需要相应的油样标定。目前,国际上处于领先地位的加拿大 Arjay 工程公司提供有实验室用和便携式水中油检测仪器[10],全部是采用紫外荧光法的,其测量范围为 0 - 1000mg/L,仪器最高可分辨 0.01mg/L。

5 总结与讨论

在各种检测方法中,浊度法、超声法、光散射法只对水体中的分散油起作用,因为它们检测不到溶解于水中的低浓度石油烃。常用方法中:1)重量法灵敏度不高,而且会造成低沸点烷烃的损失。2)非色散红外吸收法由于矿物油成分(烷烃、环烷烃和芳香烃)中含有分别在 2930 cm^{-1}($=CH_2$ 中 C - H 伸缩振动),2960 cm^{-1}($-CH_3$ 中 C - H 伸缩振动)和 3030 cm^{-1}(芳环中 C - H 伸缩振动)处有吸收带的不同组分,若这些组分的相对值发生变化,用只在某一波数处进行测量的非色散红外吸收法显然难以测准。3)红外分光光度法由于可同时或顺序测量上述三个波数处的吸光度(即 A2930,A2960 和 A3030),且在这三个波

数处干扰小,可很容易地通过适当计算求得矿物油的总浓度,因而可以避免上述大多数缺点。4)色谱法可对多个组分加以测定,但费时、费事。5)紫外吸收法虽然灵敏,但选择性差,许多其它有机物也都在紫外有吸收。6)荧光光度法灵敏度高,甚至可以直接检测到 0.1 mg/L 以下的油份,但只对芳烃有效,且容易受其他荧光物质所干扰。7)紫外荧光法地表水中矿物油浓度测量技术最低检测浓度为 0.01mg/L,可用于油港输出码头、近海重点海区、石油化工厂等工业流出物中油份含量的实时在线测量,被测水体不需作任何处理,操作简便,快速,应用前景广阔。

参考文献

[1]黄周满,高良敏. 矿井水微量油测定研究进展。矿业快报,2006,9(9):28 - 29

[2]刘会来,李江萍,于春辉. 新型污水含油测定仪。油气田地面工程,2003,22(7):94

[3]金钦汉,周建光,郑 健. 一种新型水中矿物油测试仪器的研制与开发。现代科学仪器,2002,4:18 - 26

[4]马庆锋,王芳,张琳琳. 一种新型油污染监测仪器。山东科学,2006,19(5):53 - 5

[5]吴坚,曹文祺. 荧光分析法监测水中矿物油污染的研究。计量学报,2001,22(3):223 - 226

[6]张永金,白永环. 不同红外分光方法测定水中油的比较。城市环境与城市生态,2001,14(5):62

[7]王春艳,王新顺,王延华. 基于不同光谱技术的原油样品的荧光分析。光谱学与光谱分析,2006,4:728 - 732

[8]尚丽平,徐晓轩,许京军. 水中微量矿物油污染的光纤荧光监测技术及应用研究。计量学报,2005,26(1):81 - 85

[9]杨杰,陈丽华. 利用荧光光谱进行原油测定及对比的方法。石油勘探与开发,2002,12:69 - 71

[10] N. Moise, Aurdia Vasile, M. L. Pascu. Measuring of Water and Soil Contamination with oil Components Using Laser Induced Fluorescence Transmitted Through Optical Fibers, SPIE, 1995, 2461, pp:636 - 643

Research on the Measurement Technology of Oil in Water

Fu Xiaoran, Zhao Youquan, Fan Shifu

(College of Precision Instrument and Opto - Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The question of oil pollution in water as rivers, lakes, ports and reservoirs, becomes more and more strictly. It has been attached great importance to environmental protection departments. And various of equipments and methods have been developed. In this paper, the principles and instruments of related petrolatum measurement for oil in water are analyzed, including infrared spectrometry, ultraviolet spectrometry, optical reflection method and ultraviolet fluorescence spectrometry, comparing their advantages and differences. In the all, the UV fluorescent spectrometry is likely to be the most priority technology because it is sensitive, rapid, portable, reliable and suitable for continuous online water detection.

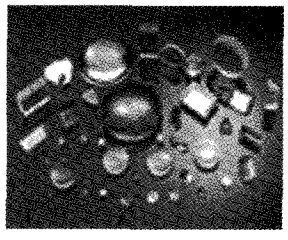
Key words oil in water; petrolatum; spectrometry; ultraviolet fluorescence

北京欧普特科技有限公司

光学元件库—欧普特科技 欢迎访问: www.goldway.com.cn

北京欧普特公司参照国际通常规格及技术指标,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)

供国内各大专院校,科研机构,实验室随时选用,我公司同时可为您的应用提供技术咨询。



- 光学透镜: 平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等。直径 1mm-150mm; 焦距 1mm-2000mm; 材料包括光学玻璃,紫外石英玻璃,有色光学玻璃,红外材料。
- 光学棱镜: 各种规格直角棱镜,及其它常用棱镜。
- 光学反射镜: 各种尺寸规格的镀铝,镀银,镀金,及介质反射镜。直径 5mm-200mm。
- 光学窗口: 各种尺寸规格,材料的光学平面窗口,平晶。直径 5mm-200mm。
- 各种有色玻璃滤光片: 规格为直径 5mm-200mm。(紫外,可见,红外)
- 紫外石英光纤: 进口紫外石英光纤,SMA 接口光纤探头,紫外石英聚焦探头。

地址: 北京市海淀区知春路 49 号希格玛大厦 B 座 #306 室 邮编: 100080

电话: 010-88096218 / 88096217 传真: 010-88096216 网址: www.goldway.com.cn

联系人: 徐勇小姐, 陈锵先生, 施楠小姐

E-mail: xuyong@goldway.com.cn, kevinchen@goldway.com.cn, shinan@goldway.com.cn