

红外光谱法在船舶溢油鉴别中的应用

吴锡英

(理化室)

U664.9

摘要 本文介绍船舶溢油红外光谱鉴别工作,叙述了溢油的预处理、油品的模拟风
化、光谱视觉覆盖法鉴别溢油以及红外光谱法在船舶溢油鉴别中的应用。

关键词 船舶污染,溢油鉴别,红外光谱法

前言

船舶溢油不但对江海中的浮游生物、底栖生物、鱼类及海洋哺乳生物、鸟类等有严重的生态影响,而且对捕鱼业、旅游业及休养区亦产生巨大影响。船舶作为一种复杂多途经的污染源,其事故的发生往往具有很大的突发性、随机性和一定的人为因素,为了做到准确及时查明油污染源,追查肇事者的责任,必须建立有效的溢油鉴别方法。

1 溢油鉴别方法的确定

溢油鉴别法有多种,如按分析方法分类,可分为:

油中添加鉴别物质的方法(示踪法);

测定油的物理、化学性质的方法;

遥感技术。

示踪法是以添加某种金属粉末,放射性物质或其他物质的方法来区别油种的,其不影响油的质量,但是这种方法只能用于某些特殊的场合。

测定油的物理性质方法只能反映油品概略类型,一般只能作为一种补助的方法,元素分析方法可以鉴别油种,但这种方法需要较长的时间。目前一般采用“指纹”鉴别法。所谓“指纹”是指不同的油种在一定的实验条件下,都有各自的特征谱图,如紫外光谱、气相色谱、液相色谱、荧光光谱、红外光谱等,利用各种油的特征谱图,就可以准确地鉴别油种。

本文1992年5月19日收到。

红外光谱法是“指纹”鉴别法之一,它具有鉴别能力强、准确性高、重现性好、灵敏度高、分析迅速等特点。

红外光谱法用于石油分析已达 20 多年,用于鉴别油类是有特色的,因此我们采用红外光谱法对船舶常用的油(如 20 号重柴油、0 号轻柴油等 10 多种油)和美国 B 重油,新加坡 50 C 运动粘度 $180 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 燃料油进行了油种鉴别和模拟风化后的测试,并对江面船舶溢油进行了实例测试。

2 实验

2.1 仪器及操作条件

2.1.1 仪器

PE783 红外分光光度仪。

2.1.2 操作条件

纵坐标:透光度;

狭缝程序:3;

噪声滤光:1;

记录纸图像扩展:1X;

波数范围:4000—600 cm^{-1} ;

可拆卸密封 kdr 窗和 0.05mm Teflon 隔膜。

2.2 油样的前处理

在溢油鉴别中首先遇到的问题是如何将漂浮在江面上的溢油于一定时间之内从水中分离出来以及如何除掉油中残存的水分。因为水在中红外区有较强吸收,干扰油品的红外“指纹”,所以除掉样品中残存的水分乃是溢油鉴别的重要环节之一。

常用的方法有化学试剂萃取法,真空蒸馏及干燥冷冻法。然而,这些方法都可能增加或减少油样中的某些化学组分,后来 M. Ahmadjan 提出了一个新方法,即离心分离法。该方法克服了萃取法或蒸馏中所带来的弊病。

我们对离心分离法进行了探索,先用滴管或聚四氟乙烯条将水面上的薄油层逐步抽取到 10ml 离心管中;将其置于 30℃~40℃的温水浴中约 10min(对重油可加温到约 60℃),然后放入离心机中以 2500r/min 速度持续约 20min,用注射器去掉大部分水份,再加入少量无水硫酸镁(一般加入量为 0.1—1g/ml),让其充分与油样混合,再离心操作 20min,油样即可进行红外光谱扫描。油样中是否还有残余的水份,可在其光谱图 3450—3333 cm^{-1} 和 640 cm^{-1} 中查出,见图 1。残余的硫酸镁在 610 cm^{-1} 处可查出,见图 2。如果光谱中反映出残余的水和硫酸镁,油样则需重新处理。

用此方法处理模拟风化油、船舶舱底污油及江面实际溢油 50 多只,均获得了良好的效果。

2.3 油品风化

因为油在江中受到风、波、阳光和微生物等的影响,引起蒸发、溶解、分散、氧化及生物降解等作用,致使油的性质和组分发生变化。为此,在鉴别溢油前必须了解和掌握风化时不同油种性质和组分变化的规律和趋势。

本试验对0号轻柴油、20号重柴油及透平油等9种油品及船舶舱底油进行了室外模拟风化试验,即在一个盛有约4L海水(人造海水,含3.5%NaCl)的烧杯中,分别加入6g不同的油,将其置于通风向阳处,风化0~96h,并定期取样,按上述油样的制备方法制备好油样,在红外光谱仪上进行扫描。

风化期间天气多数为阴天,有几次小雨,平均气温为29℃,水温为28℃,测试结果见图3~图6。从图中可以观察到,不同的油种在1800~600cm⁻¹区域都不同程度地受到风化的影响。一般来说,多数油在1708cm⁻¹附近没有羧基(C=O)吸收峰(表2列出了石油鉴别中有效峰位置对应的基团),但随着与海水接触而进行风化,逐渐出现羧基吸收峰,并继续有所增强,在1350~900cm⁻¹这一范围,由于风化影响曲线下移到更强的峰值,而在900~650cm⁻¹区出现不同程度的结构损失。了解了风化所带来的影响,会对溢油鉴别起到很重要的作用。

表1 石油鉴别中有效的最高峰位置所对应的基团

最高点(cm ⁻¹)	吸收范围(cm ⁻¹)	所对应的基团
305		芳香族的CH
2925		脂族的CH(CH ₂ 非对称伸缩振动)
2840		脂肪族的CH
1708	1608~1715	羧基产生极性氧化作用
1700		润滑油添加剂
1600	1594~1609	芳香族的CH
1460	1446~1465	脂肪族的CH(CH ₂ 弯曲振动)
1377	1372~1385	脂肪族的CH(C-CH ₃ 对称弯曲振动)
1304	1302~1309	砜烷基醚
1235		润滑油添加剂
1165	1155~1188	仲醇
1032	1031~1044	亚砷或醚
963		
915		
871	864~893	芳香族的CH
810	810~823	芳香族的CH(2个相邻H摇摆)
790		
780		
760		
744	741~756	芳香族的CH
722	720~734	脂肪族的CH(-(CH ₂) _{n>4} -)
700		芳香族的CH(因风化迅速消失)
672		易挥发的部分

2.4 油种和溢油鉴别

在用指纹法鉴别溢油时,光谱的解析和数据处理是溢油鉴别的关键之一。常用的数据处理方法有4种:百分差值法,对数比值法,矢量和相关系数法。但这几种方法都需要进行大量数学运算,离开电子计算机往往是很困难的。从应用观点出发,光谱视觉覆盖法则是最简单最好的一种方法。即将在同一条件下测得的溢油光谱覆盖在可疑油光谱上进行视觉覆盖检查。(要注意的是,测试条件一定要相同,方可获得正确的结果。)

首先比较 1975cm^{-1} 处的基线,接着检查 1377cm^{-1} 处的透过率,如果两个相比较的光谱在 1975cm^{-1} 处的基线不相同,在 1377cm^{-1} 处没有相同的透过率,在 $400\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域中的峰形、振幅有很大的差异,则可断定这两条光谱不是同一油种(见图7)。

从图3中可以观察到 1975cm^{-1} 处的几条基线是重叠在一起的而且在 1377cm^{-1} 处的吸收值完全相同,在 $400\sim 600\text{cm}^{-1}$ 区域中的峰形、振幅又十分相似,因而可初步确定这几条光谱可能是来自同一油种。接着检查 1708cm^{-1} 处的吸收峰,此处的吸收峰逐渐增强了,继续检查 $1350\sim 650\text{cm}^{-1}$ 区域,在 $1350\sim 900\text{cm}^{-1}$ 之间, 915 、 849 、 810 、 765 、 695cm^{-1} 处出现谱带结构损失。这些变化从风化试验中我们已经了解,这是油品受风化影响引起的。因此可以确定这几条光谱是来自同一油品。

要注意,不同的油种在 1708cm^{-1} 处的羧基生成速度是有很大的差别的,见图4和图5。还有些油在此区域附近出现特性添加剂吸收峰,见图6中的B重油光谱。不同的油种在 $915\sim 650\text{cm}^{-1}$ 之间的谱带结构损失是不同的。20号重柴油在 810 、 782 、 746 处出现谱带结构损失(见图4),14号柴油机油在这一区域的谱带结构损失程度要比0号轻柴油和20号重柴油少得多。而透平油在这一区域的谱带损失是微不足道的。在未风化的润滑油中,添加剂引起的谱带出现在 675cm^{-1} 和 1010cm^{-1} 处,但会随风化而消失。也有些润滑油在 1735cm^{-1} 和 1160cm^{-1} 位置出现强吸收谱带(图略)。

总之,不同的油品有不同的红外光谱,其可能的差异主要表现在整个光谱的外形(轮廓),谱带的位置和数目,谱带强度的改变以及不同油品谱带随风化的变化而产生的差异,这些均可作为视觉覆盖法鉴别溢油的依据。

3 红外光谱技术在船舶溢油鉴别中的应用

1992年4月9日,上海港务监督在上海黄浦江、上海船厂西分厂码头江面上发现溢油,经现场勘察,初步确认系停泊在该区的俄罗斯“阿立尼求船长”轮与“太平”轮在油类转拨作业中失误,造成“阿立尼求船长”轮机舱油污水误排。为慎重起见,他们在两条可疑船舶之间的江面上采回溢油样(当时溢油在江面上漂浮约5h左右),同时采回“阿立尼求船长”轮的舱底油污样。我们采用本试验方法对这两只油样进行了测试,结果见图8。从图中可以观察到,这两条光谱图在整个光谱的轮廓、谱带的位置和数目及谱带的强度都基本一致。虽然溢油谱带在 $1375\sim 1150\text{cm}^{-1}$ 区域略有下移,在 695 、 780 等处有轻微的上移,但这是由于溢油在江面上漂浮了几小时而受风化影响的缘故。因此可以确认这两条光谱来自同一油品。分析鉴别结果与现场调查完全一致,证明溢油来自“阿立尼求船长”轮。样品经上海港环境监测站用荧光法测试,结果完全相符。

4 结论

1) 试验证明用离心分离法制备溢油样品, 操作简单快速, 可避免油样中增加或减少某些化学组分。

2) 通过对不同油品的模拟风化试验, 了解并掌握了部分油品的风化变化趋势和规律, 为准确鉴别溢油提供了依据。

3) 采用光谱视觉覆盖法解析溢油光谱, 方法简单、快速、准确、直观。

4) 通过实际船舶溢油的鉴别, 证明本文所探索的试验方法是行之有效的。

参考文献

- 1 Oil Spill Identification System, Chemistry Branch. U. S. Coast Guard Final Report, NTIS Accession No. ADA0 44750, 1977
- 2 徐基衡. 海上环境溢油鉴别. 海洋环境科学, 1982, 1(1)
- 3 戴云从. 海面溢油鉴别技术在查处船舶排污方面的应用初探. 海洋环境科学, 1985, 4(3)
- 4 戴云从. 用红外光谱法鉴别海面溢油源. 海洋环境科学, 1982, 1(2)
- 5 余顺. 海洋环境中的溢油鉴别. 海洋环境科学, 1985, 4(2)

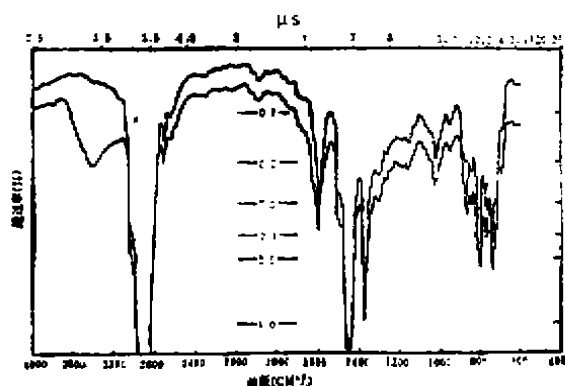


图1 4号燃料油与残余的水

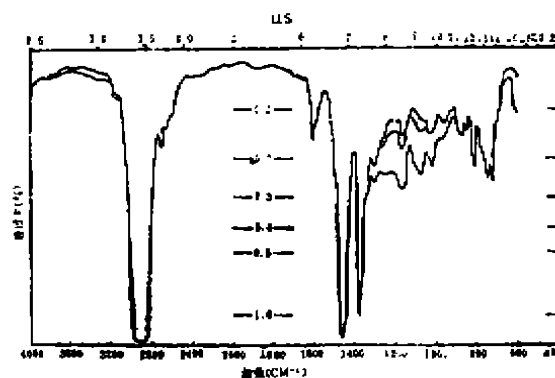


图2 4号燃料油与残余的无水硫酸镁

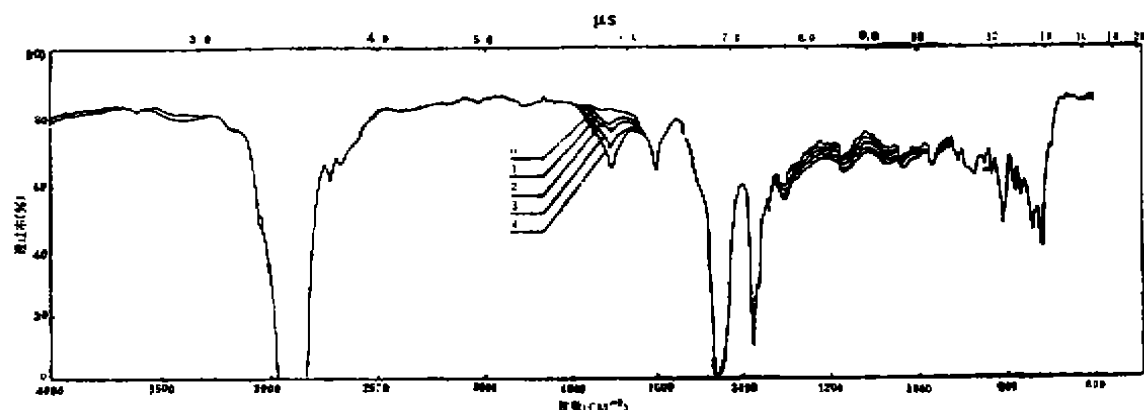


图3 0号轻柴油风化0~4d

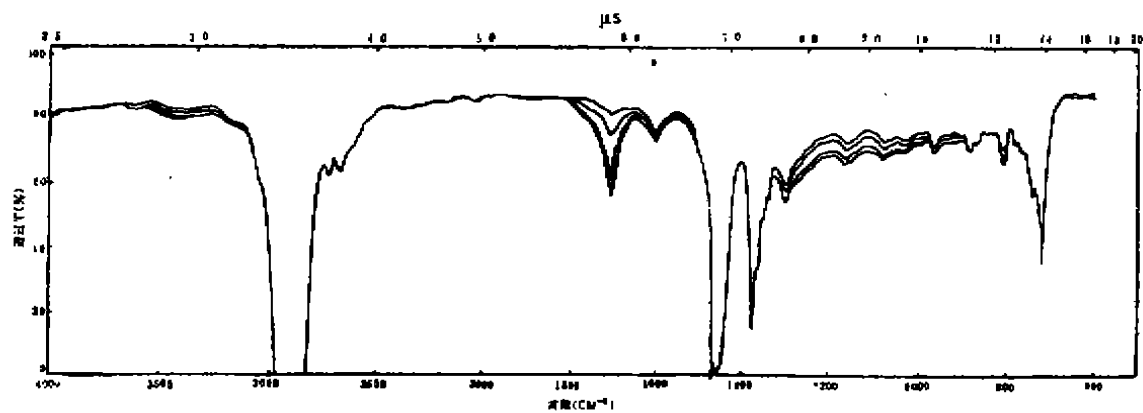


图4 20号重柴油风化0~15d

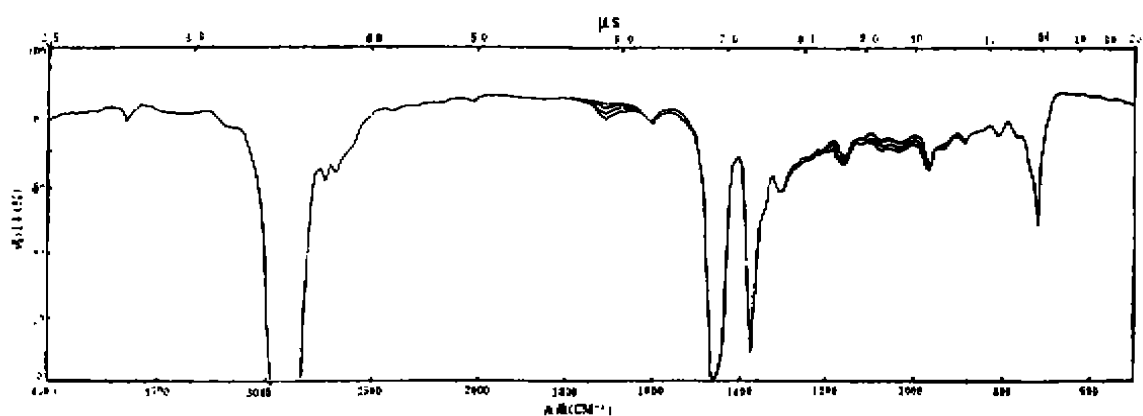


图5 30号汽轮机油(透平油)风化0~4d

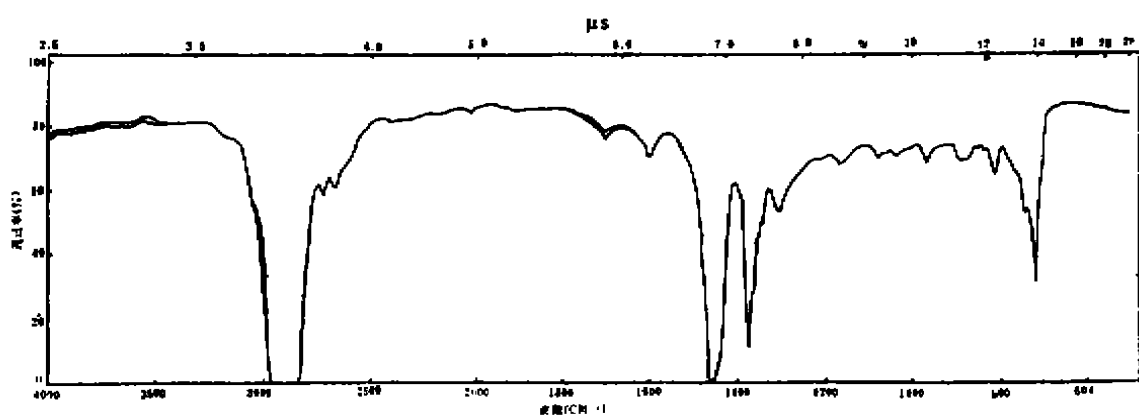


图6 “长秀”轮船舱底油污风化0~3d

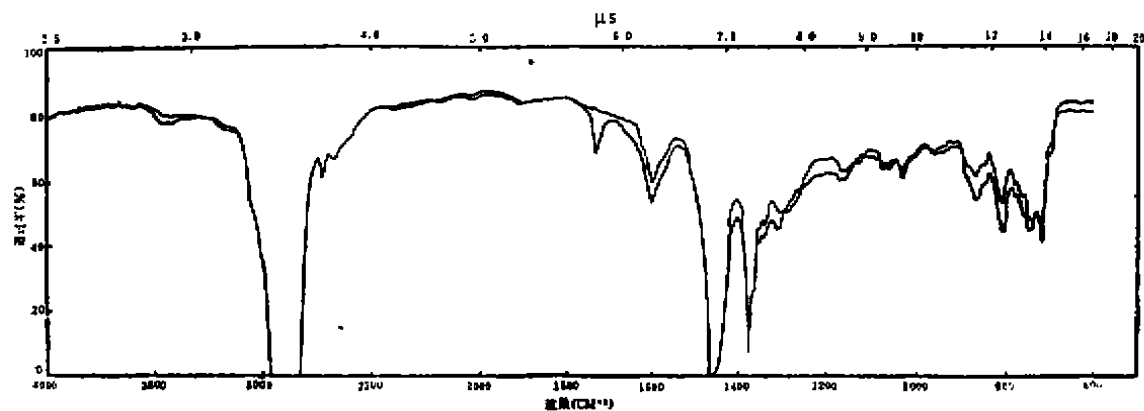
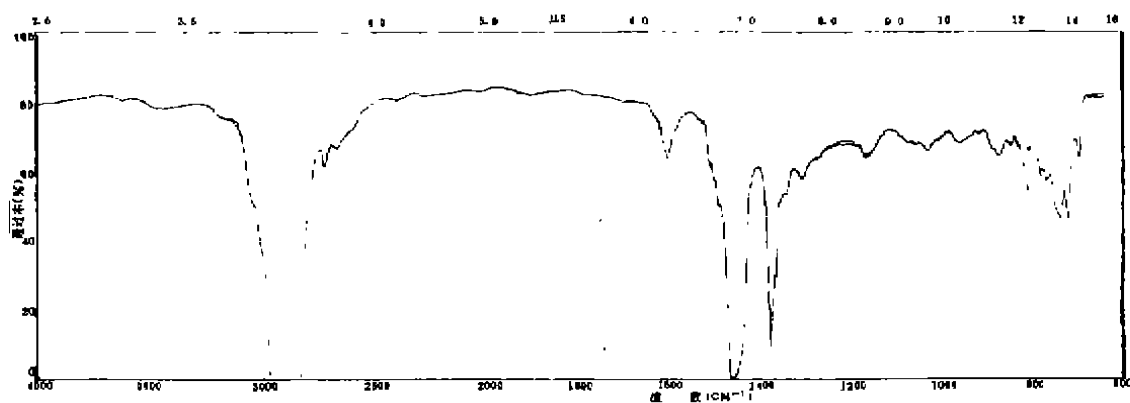
图 7 美国 B 重油与新加坡 50℃ 运动粘度 $180 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ 

图 8 “阿立尼求船长”舱底污油和江面溢油

The Application of Infrared Spectrophotometry Method to Discrimination of Ship Spilled Oils

Wu Xiying

Abstract The research work concerning the discrimination of ship oils is described in the paper. The pretreatment of spilled oils, the simulated weathering of oil samples, the application of spectral visual overlay method and infrared spectrophotometry method to the discrimination of ship spilled oils are related.

Key words marine anti-pollution, spilled oil discrimination, infrared spectrophotometry