

Таер Абд Дейдан, С.В. Пацаева, В.В. Фадеев, В.И. Южаков

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ПЛЕНКАХ И В ОБЪЕМЕ ВОДЫ

К наиболее распространенным органическим загрязнениям водной среды относятся сырые нефти и продукты их переработки. Разработка флуоресцентных методов идентификации и количественного анализа нефтей и НП (в том числе и дистанционных с использованием лазерных источников возбуждения) требует знания спектрально-люминесцентных характеристик нефтей в пленках и в объеме воды, отличия этих характеристик для НП и растворенного органического вещества (РОВ) природного происхождения. Исследуются особенности флуоресценции нефтей и НП в пленках (от 1 до 100 мкм) и в объеме воды с целью выявления их различия и отличия от флуоресценции РОВ в воде.

1. Введение

К наиболее распространенным органическим загрязнениям водной среды относятся сырые нефти и продукты их переработки. Нефтепродукты (НП) поступают в моря и океаны в результате сброса неочищенных промышленных вод, аварий танкеров и других судов, из-за потерь при добыче нефти в шельфовой зоне, а также в результате деятельности морского транспорта. Общее ежегодное поступление нефти и НП в моря и океаны достигает 10 млн т. Это количество примерно равно суммарному количеству углеводородов, поступающих в моря и океаны в процессе естественного разложения растительных и животных остатков [1].

Нефть, попавшая на поверхность воды, очень быстро растекается, образуя нефтяную пленку. Типичная толщина нефтяной пленки на поверхности океана оценивается в 20 мкм спустя 2 часа после разлива нефти [2]. Часть компонентов нефти (легкие фракции) сравнительно быстро испаряется, часть переходит в воду (так называемая растворенно-эмульгированная фракция). Физико-химическая и биологическая утилизация НП происходит сравнительно медленно. При благоприятных условиях в первую неделю разлагается лишь 50% пролитой нефти. При температурах ниже 10°C процессы утилизации резко замедляются, поэтому, например, в арктических водах пролитая нефть сохраняется десятилетиями.

Разработка флуоресцентных методов идентификации и количественного анализа нефтей и НП (в том числе и дистанционных с использованием лазерных источников возбуждения) требует знания спектрально-люминесцентных характеристик нефтей в пленках и в объеме воды, отличия этих характеристик для НП и растворенного органического вещества (РОВ) природного происхождения [3].

В настоящей статье исследуются особенности флуоресценции нефтей и НП в пленках и в объеме воды с целью выявления их различия и отличия от флуоресценции РОВ в воде для решения задачи количественного анализа нефтяных загрязнений.

Сложность интерпретации экспериментальных результатов по исследованию флуоресценции нефтей заключается в том, что сырые нефти представляют собой сложную композицию углеводородов, кислородистых, азотистых и других соединений, разные нефти отличаются компонентным составом, а нефтяные загрязнения, попадая в воду, образуют различные фракции. Для построения модели флуоресценции нефтей необходимо накопить большой экспериментальный материал.

Экспериментальные результаты, представленные в данной статье, могут быть использованы при построении модели физико-химических превращений НП при переходе из пленки в воду.

2. Методика эксперимента

Суть эксперимента заключалась в изучении спектров поглощения, спектров испускания и возбуждения флуоресценции тонких пленок (от 1 до 10 мкм) нефтепродуктов. Нефтяная

пленка имитировалась слоем известной толщины НП между двумя кварцевыми пластинами. Были исследованы несколько типов НП – бензин, дизельное топливо, образцы Саратовской, Грузинской, Шаимской, Ливийской нефти, а также их водные фракции и пробы РОВ в воде. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре <Specord M40>. Спектры флуоресценции регистрировались на приборе <Jobin Yvon 3CS> с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждающего излучения. Спектрофлуориметр обеспечивал корректировку спектров флуоресценции на интенсивность возбуждающего излучения и на чувствительность ФЭУ. Выбранные нами длины волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$) для спектров испускания флуоресценции соответствовали лазерным источникам и были равны: 222, 248, 266, 308, 337, 400 и 532 нм.

3. Закономерности изменения электронных спектров при изменении толщины нефтяной пленки

Спектры поглощения НП приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, только проба бензина имеет четкий максимум в спектре (сплошная кривая). Эту пробу можно отнести к <слабо поглощающим> – толщина кюветы для бензина равнялась 100 мкм, остальные спектры поглощения регистрировались при толщине кюветы 1 мкм. Для сравнения приведен также спектр поглощения РОВ в природной воде (вода из Москвы-реки с высоким содержанием органики, разбавление дистиллятом в 100 раз) в кювете толщиной 3 см (штрих-пунктирная кривая на рис. 1).

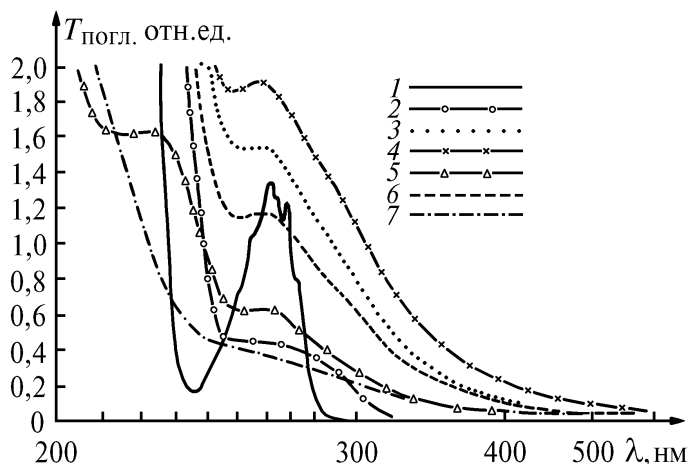


Рис. 1. Спектры поглощения нефтепродуктов: бензин (1), дизельное топливо (2), Саратовская нефть (3), Грузинская нефть (4), Шаимская нефть (5), Ливийская нефть (6)

Исследование спектров флуоресценции НП и их поведения при изменении толщины кюветы позволяет разделить все изученные НП на две группы.

Для бензина и дизельного топлива при коротковолновом возбуждении максимум спектра испускания $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ находится в УФ-области (290 и 355 нм соответственно) и не зависит от толщины кюветы (рис. 2). Для образцов сырых нефтей при всех возможных длинах волн возбуждения максимум спектра испускания флуоресценции лежит в видимом диапазоне длин волн и зависит от толщины кюветы, а именно, при увеличении толщины кюветы от 1 до 100 мкм максимум полосы сдвигается на 10...40 нм в сторону больших длин волн в зависимости от типа нефти.

Такое поведение спектров сырых нефтей, очевидно, объясняется наличием эффекта многократного перепоглощения флуоресценции [4]. Для широких бесструктурных полос флуоресценции различие коэффициента поглощения внутри контура флуоресценции приводит к перераспределению интенсивностей в спектре, а следовательно, и к длинноволновому сдвигу максимума в спектре испускания.

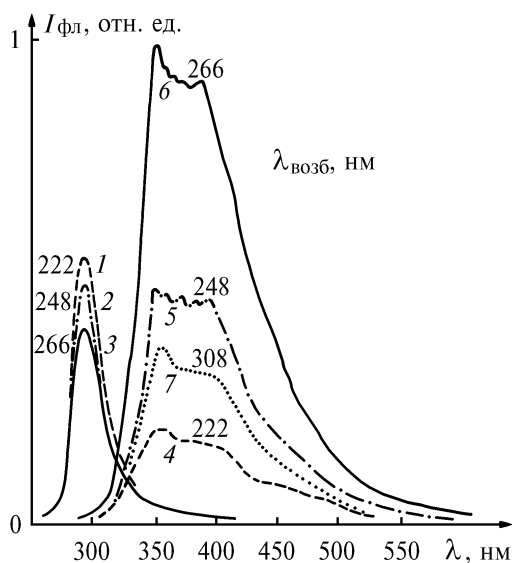


Рис. 2. Спектры флуоресценции бензина (кривые 1 – 3, толщина кюветы 10 мкм) и дизельного топлива (кривые 4 – 7, толщина кюветы 1 мкм) при разных длинах волн возбуждения

Наличие зависимости положения максимума флуоресценции от толщины нефтяной пленки не позволяет использовать данную спектральную характеристику для идентификации типа сырой нефти, так как разброс значений $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ для разных нефтей перекрывается вариациями данной характеристики при изменении толщины пленки. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции Ливийской и Саратовской нефтей. Спектры возбуждения флуоресценции для всех НП, кроме бензина, как и спектры поглощения, представляют собой бесструктурные полосы с монотонно убывающей интенсивностью в сторону больших длин волн. Изменение толщины кюветы не приводит к заметному изменению формы спектров.

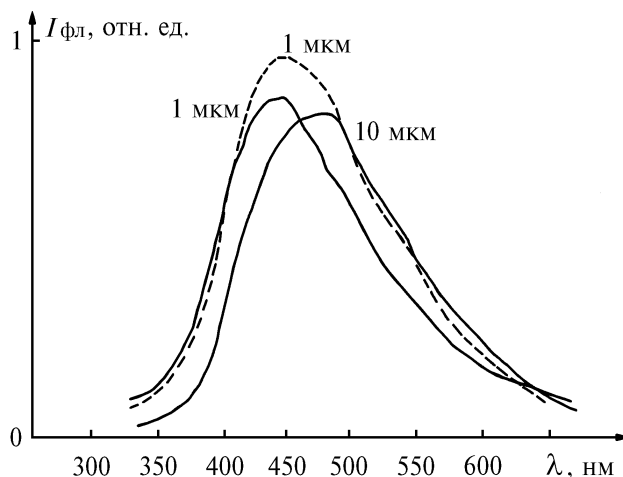


Рис. 3. Спектры флуоресценции Ливийской нефти (сплошная линия, толщина кюветы 1 и 10 мкм) и Саратовской нефти (штриховая линия, толщина кюветы 1 мкм). $\lambda_{\text{возб}} = 308 \text{ нм}$

Отметим, что при толщине кюветы в 1 мкм (оптически тонкий слой, отсутствует эффект перепоглощения флуоресценции) квантовый выход флуоресценции для разных образцов сырой нефти ($\lambda_{\text{возб}} = 266 \text{ нм}$) различается до 60 раз, в то время как вариации коэффициента поглощения не превышают 3-х раз.

4. Спектры флуоресценции при разных длинах волн возбуждающего излучения

Известно, что нефти представляют собой сложный комплекс органических молекул с различной структурой, поэтому можно было бы ожидать, что возбуждение спектров флуоресценции излучением с разными длинами волн приведет к заметным изменениям в спектрах испускания. Но, как показали наши исследования, при любой фиксированной толщине кюветы для всех образцов НП положение максимума и форма спектра флуоресценции не зависят от $\lambda_{\text{возб}}$. Независимость положения максимума полосы от $\lambda_{\text{возб}}$ была получена ранее в [5] для 5 образцов сырых нефтей при изменении длины волны возбуждения от 249 до 420 нм. Но в этой статье спектры флуоресценции сырых нефтей имеют четко выраженную структуру, состоят из 3-х полос. Наличие структуры в спектрах флуоресценции в [5] мы объясняем тем, что авторами [5] были исследованы не исходные нефти, а их растворы в бензоле. Действительно, во многих органических растворителях НП в спектре флуоресценции при коротковолновом возбуждении имеют хорошо различимую структуру. Эта структура используется для идентификации НП в пробах контактными люминесцентными методами [6].

Вместе с тем сравнение спектрально-люминесцентных характеристик образцов НП в воде (растворенно-эмульгированная фракция) и нефтяных пленок показало их существенное различие: переход НП из пленки в воду изменяет не только интенсивность, число максимумов и их положение в спектре флуоресценции, но и их поведение при изменении длины волны возбуждающего излучения. Спектры флуоресценции (число полос в спектре, их интенсивность и положение) сильно зависят от выбора $\lambda_{\text{возб}}$. На рис. 4 приведены спектры флуоресценции образца сырой нефти в пленке толщиной 1 мкм (сплошная линия) и в воде (штриховая) при возбуждении на длинах волн 266 и 337 нм.

На рис. 4 приведен также спектр флуоресценции РОВ в воде (штрих-пунктирная кривая). Для природного растворенного органического вещества наблюдается очень интересная зависимость спектров при изменении длины волны возбуждения. До некоторого предела изменения $\lambda_{\text{возб}}$ (примерно до 330 нм) форма полосы и положение максимума не изменяются, но при дальнейшем увеличении $\lambda_{\text{возб}}$ вся полоса сдвигается в сторону больших длин волн, ширина ее остается постоянной, а разница между $\lambda_{\text{возб}}$ и $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ сохраняется не менее 80 нм. Такое довольно необычное для молекул органических соединений поведение спектров пока еще не объяснено. Модельные представления о природе полосы флуоресценции РОВ рассмотрены в [7 – 9].

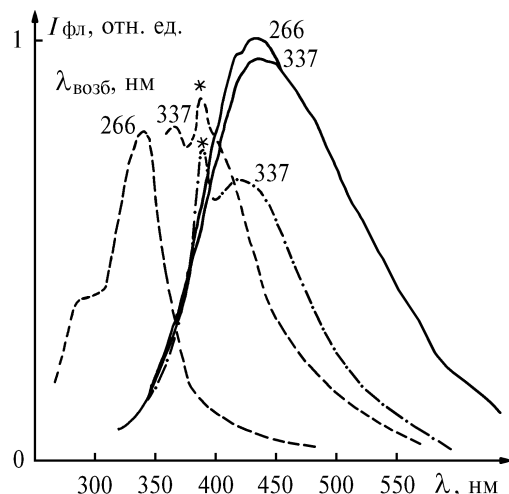


Рис. 4. Спектры флуоресценции Ливийской нефти. Звездочкой отмечена линия комбинационного рассеяния воды при $\lambda_{\text{возб}} = 337$ нм

5. Проблема идентификации нефтяных загрязнений

Идентификация нефтяных загрязнений на поверхности воды является как самостоятельной задачей, например, в целях судебной экспертизы, так и составной частью проблемы коли-

чественной диагностики. Для оценки толщины нефтяной пленки необходимо предварительное знание различных спектроскопических параметров НП. Оценка толщины пленки флуоресцентным методом в [10] дается формулой $d = -1 / (k_i + k_f) \ln(F / F_0)$, где k_i, k_f – коэффициенты ослабления света пленкой на длине волны возбуждения и регистрации флуоресценции, F и F_0 – интенсивность флуоресценции пленки толщиной d и оптически толстого слоя НП. Величины k_i, k_f и F_0 должны быть известны для оценки толщины нефтяной пленки.

Следует отметить, что идентификация НП представляет собой не отождествление содержащихся в нефти индивидуальных химических соединений, а сравнение наблюдаемых «отпечатков пальцев» в спектре пролитой нефти с предполагаемыми.

Для идентификации нефтяных загрязнений в научной литературе предлагается ряд контактных спектрально-люминесцентных методов [6]: спектроскопия возбуждения и испускания при комнатной и низких температурах, синхронная спектроскопия, спектроскопия производных, *TLS*-диаграммы (*total luminescence spectra*) и другие. Данные методики применяются к образцам НП, разбавляемым в определенной пропорции органическими растворителями, а затем полученные результаты сравниваются с имеющимися в картотеке спектрами эталонных образцов.

Для дистанционной идентификации НП в научной литературе предлагается использовать следующие спектроскопические характеристики:

- положение и форму полос испускания и возбуждения флуоресценции, а также *TLS*-диаграммы [11];
- кинетику затухания флуоресценции [12];
- «эффективность преобразования» – отношение интенсивности флуоресценции оптически толстого слоя НП к интенсивности возбуждающего излучения [13];
- линии комбинационного рассеяния НП [14].

Первые три характеристики в большой степени зависят от толщины нефтяной пленки, поэтому их использование для идентификации пленок связано с большими трудностями. Линии комбинационного рассеяния НП очень точно могут характеризовать его индивидуальность, однако при применении данного метода к сырым нефтям и тяжелым НП сложно выделить линии КР нефтепродуктов на фоне широкой и интенсивной полосы флуоресценции. Как показали наши исследования, спектры испускания и возбуждения флуоресценции могут быть использованы только для грубой классификации нефтяных загрязнений, но не для их идентификации.

6. Разделение флуоресценции НП в пленке и в объеме воды

При переходе НП из пленки в воду изменяются такие количественные характеристики флуоресценции, как положение полос и интенсивность. В дистанционных флуоресцентных методах диагностики загрязнений считается, что интенсивность флуоресценции на определенной длине волны или в интеграле по спектру служит мерой количества изучаемой примеси. Однако для НП в пленке и НП в воде коэффициент связи между интенсивностью флуоресценции и количеством нефтяного загрязнения будет различным. Поэтому для оценки содержания НП необходимо уметь разделять вклад НП в пленке и в объеме воды в спектры флуоресценции. Несмотря на важность данной проблемы, исследований других научных групп по решению данной проблемы мы не встречали, что связано со сложностью физико-химических процессов при переходе НП из пленки в воду. Фракция НП в воде называется растворенно-эмульгированной, чтобы подчеркнуть неоднозначность процесса диспергирования НП в воде.

Спектры испускания флуоресценции НП в пленке и в воде приведены на рис. 4. Остановимся подробно на их различии.

Пленки НП дают одну полосу флуоресценции, максимум которой зависит от длины волны возбуждающего излучения. Для НП в воде число полос в спектре, их интенсивности и положения максимумов зависят от $\lambda_{\text{возб}}$, но для всех исследованных НП в воде в спектре флуоресценции при $\lambda_{\text{возб}} \leq 308$ нм непременно присутствует полоса с максимумом около 340 нм. Поэтому мы предлагаем использовать интенсивность флуоресценции на данной длине волны в качестве количественной характеристики содержания НП в объеме воды. По-видимому, данная полоса обусловлена водорастворимыми компонентами НП.

7. Спектральное разделение сигналов флуоресценции природного растворенного органического вещества и нефтепродуктов

При диагностике реальных морских и речных вод флуоресцентными методами исследователи сталкиваются с задачей спектрального разделения сигналов флуоресценции РОВ природного происхождения и НП. К контактному методу разделения РОВ и НП относится экстрагирование пробы органическим растворителем, чаще всего гексаном, для выделения НП и последующая регистрация флуоресценции гексановых экстрактов НП и пробы воды после экстрагирования [3]. Для дистанционного применения необходимо найти другой путь разделения РОВ и НП, например, спектральный. В [15, 16] были изучены НП непосредственно в воде и в гексановых экстрактах. Для разделения РОВ и НП было предложено возбуждение спектров флуоресценции излучением с длиной волны 222 и 250 нм, при этом легкие и водорастворимые фракции НП имеют полосу флуоресценции, которая расположена в другом по сравнению с РОВ спектральном диапазоне, тяжелые же фракции НП дают спектр флуоресценции, сходный со спектром РОВ. В [17] был предложен метод разделения спектров РОВ и НП в воде при возбуждении на двух длинах волн: $\lambda_1 = 337$ нм и λ_2 , выбранной в диапазоне 337...370 нм. Метод основывается на различной спектральной зависимости спектров возбуждения НП и РОВ в указанном диапазоне. Однако такое разделение может быть произведено, если НП предварительно идентифицирован, так как разные НП имеют отличающиеся спектры возбуждения. Как показали наши исследования, для всех НП в воде содержится полоса флуоресценции с максимумом около 420 нм, которая хорошо выделяется при наличии в воде РОВ с максимумом полосы около 340 нм (см. рис. 4). Но при натуральных испытаниях метода на пробах природной воды было получено, что содержащиеся в воде органические вещества биологического происхождения (аминокислоты, фенольные соединения) также дают полосу флуоресценции с максимумом 330...340 нм, по ширине и форме сходную с полосой флуоресценции НП в воде.

Мы предлагаем другой подход для разделения вкладов РОВ и НП в воде. Исследования спектров возбуждения флуоресценции показали, что при регистрации вблизи максимума спектра испускания флуоресценции РОВ (400 или 425 нм) для НП в воде наблюдается пик в области длин волн возбуждения 230...260 нм на фоне широкой бесструктурной полосы. Интенсивность данного пика может служить индикатором наличия нефтяных загрязнений в воде и мерой их количественного содержания. Для РОВ такого пика не наблюдается.

Разделение флуоресцентных откликов нефтяных пленок и РОВ представляет более сложную задачу. Для сырых нефтей в пленке $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ расположена в области 420...490 нм при любой длине волны возбуждающего излучения, а спектр по форме и ширине полосы мало отличается от спектров флуоресценции для РОВ. Спектры возбуждения флуоресценции пленок НП и РОВ также сходны по форме и не имеют никаких заметных особенностей. Поэтому решение проблемы спектрального разделения НП в пленке и РОВ связано со значительными трудностями.

8. Выводы

Основные результаты данной работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. При увеличении толщины пленки от 1 до 100 мкм для сырых нефтей максимум спектра флуоресценции сдвигается в длинноволновую область вследствие перепоглощения, в случае легких НП такого сдвига не происходит в указанном диапазоне толщин.

2. По спектрам флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} \leq 308$ нм) возможно разделение флуоресцентных сигналов НП в объеме воды и в пленке, НП в объеме воды и РОВ, а также грубая классификация НП. Для НП в пленке отличия спектров испускания и возбуждения флуоресценции от соответствующих спектров для РОВ существенно меньше, и решение проблемы разделения их вкладов связано со значительными трудностями.

3. Точная идентификация нефтей в пленке по их спектрам флуоресценции затруднительна, так как спектры зависят не только от типа нефти, но и от толщины пленки.

4. Измеренные в данной работе спектральные характеристики могут быть использованы при разработке методов дистанционного измерения толщины нефтяной пленки на поверхности воды с использованием флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния.

1. Методы и техника обнаружения нефтяных загрязнений. Л.: Гидрометеиздат, 1975. 39 с.
2. Millard J. P., Arvesen J. C. // *Appl. Opt.* 1972. V. 11. N 1. P. 102 – 107.
3. Фадеев В. В., Чубаров В. В. // *Доклады АН СССР*. 1981. Т. 261. N 2. С. 342 – 346.
4. Левшин В. Л. Фотолуминесценция жидких и твердых веществ. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1951. 453 с.
5. Burlamacchi P., Cecchi G. et al. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. N 1. P. 48 – 53.
6. *Modern fluorescence spectroscopy*. New York. 1981. V. 4. Ch. 7. P. 251 – 275.
7. Пацаева С. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // *Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрономия*. 1991. Т. 32. N 4. С. 76.
8. Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // Там же. 1991. Т. 32. N 6. С. 71.
9. Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И. // Там же. 1992. Т. 33. N 5. С. 38 – 42.
10. Hoge F. E. // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. N 21. P. 3316 – 3318.
11. Hornig A. W. // In: *Proc. of Symposium NBS (USA)*. NBS Spec. Publ. 1974. V. 409. P. 135.
12. Rayner D. M., Szabo A. G. // *Appl. Opt.* 1978. V. 17. N 10. P. 1624 – 1630.
13. Kung R. T. V., Itzkan I. // *Appl. Opt.* 1976. V. 15. N 2. P. 409 – 415.
14. Sato T., Suzuki Y. et al // *IEEE J. of Oceanic Engineering*. 1978. V. OE-3. N 1. P. 1–4.
15. Аброскин А. Г., Нольде С. Е., Фадеев В. В. // *Оптика атмосферы*. 1988. Т. 1. N 11. С. 99 – 103.
16. Аброскин А. Г., Нольде С. Е., Фадеев В. В., Чубаров В. В. // *Доклады АН СССР*. 1988. Т. 299. N 2. С. 351 – 354.
17. Аброскин А. Г., Нольде С. Е., Фадеев В. В. // XII Всесоюз. конф. по когер. и нелинейной оптике. М., 1985. Ч. 2. С. 550 – 551.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 июня 1993 г.

Taer Abd Deidan, S.V. Patsayeva, V.V. Fadeev, V.I. Yuzhakov. Specific Features in the Fluorescence Spectra of Oil Products.

Crude oil and oil products (OP) are most widely spread among organic pollutions of waters. Development of fluorescence – based optical techniques for identification and quantitative analysis of oils and OP, including remote laser sensing techniques, needs for a knowledge of their luminescence spectra for the cases of oil and OP in water and on its surface in the form of films, as well of distinctions from such spectra of dissolved organic matter of natural origin. This paper presents the investigation of specific features in fluorescence spectra of oil and OP when in films (from 1 to 100 μm thick) and in water aimed at revealing the distinctions from fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM).