

А.Г. Аброскин, С.Е. Нольде, В.В. Фадеев

## КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ДИСТАНЦИОННАЯ ДИАГНОСТИКА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ОБЪЕМЕ ВОДЫ

В рамках задачи мониторинга загрязнений воды проведены исследования флуоресцентных характеристик различных нефтей. Предлагаемые в работе алгоритмы могут быть использованы для дистанционного лазерного флуоресцентного определения в природной воде водорастворимой и эмульгированной фракции нефти. Также предлагается развитие метода ЮНЕСКО по флуоресцентному определению нефтей с предварительной экстракцией гексаном.

Лазерные флуоресцентные лидары, установленные на борту судна или авианосителя, используются для диагностики нефтяных загрязнений (НЗ) уже 15 лет [1, 2]. Однако лидары не нашли широкого применения в практике контроля нефтяных загрязнений природных водных сред. Это объясняется главным образом отсутствием надежных алгоритмов решения обратной задачи зондирования — определение по эхо-сигналу концентрации НЗ в воде. Разработка таких алгоритмов представляет собой чрезвычайно сложную задачу, поскольку нефти и нефтепродукты (ННП) находятся в воде на разных ступенях деградации в различных состояниях: пленка, эмульсия, водорастворимая фракция (ВРФ) [3–5]. Поэтому, несмотря на серию серьезных лабораторных исследований флуоресцентных характеристик различных сортов исходных нефтей т. е. оптически толстых пленок) и нефтепродуктов (НП) (см., например, [1, 6, 7]), не удалось сделать заметного продвижения в решении обратной задачи диагностики реальных НЗ природных вод.

Наиболее важным с практической точки зрения является вопрос определения малых нефтяных загрязнений на уровне 0,1...10 ПДК (ПДК — предельно допустимая концентрация, составляющая для нефтей 50 мкг/л [8]). При таких концентрациях НП могут находиться в воде только в растворенно-эмульгированном виде, что наиболее типично для обширных районов Мирового океана [9].

В тех случаях, когда идет речь об определении ННП в природных водах на уровне ПДК, серьезные проблемы создает флуоресцентный фон растворенного органического вещества (РОВ). Из-за сходства спектров РОВ и большинства ННП (положение  $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}}$ , полуширина линии) разделение эхо-сигнала на парциальные вклады представляет весьма сложную задачу [1].

Почти все результаты, представленные в этой работе, были получены на автоматизированном лазерном флуориметре с перестраиваемой в диапазоне 337...700 нм длиной волны возбуждения [10]. При  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм использовался азотный лазер типа ЛГИ-502, входящий в спектроскопический комплекс [10].

В измерениях использовались 10 образцов различных нефтей, их температурные фракции (всего 12 фракций 4-х нефтей) и 5 образцов, нефтепродуктов. Кроме специально оговоренных случаев, все исследования проводились с использованием метода внутреннего репера [2], параметр  $\Phi_0$  определялся по формуле:

$$\Phi_0 = \int I_{\text{фл}}(\lambda) d\lambda / \int I_{\text{кр}}(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где интегрирование проводится по контуру флуоресценции примеси и КР растворителя соответственно. В простейшем случае концентрация флуоресцирующей примеси определяется по формуле:

$$C \text{ (мкг/л)} = K \text{ (мкг/л)} \times \Phi_0. \quad (2)$$

По сути дела целью работы является разделение вкладов РОВ и ННП в регистрируемом сигнале с последующим анализом спектров для корректного определения концентрационного коэффициента  $K$  в формуле (2). Далее в тексте коэффициент  $K$  будет использоваться с различными индексами для конкретизации определяемого вещества, растворителя и длины волны возбуждения флуоресценции.

В наших работах (см., например, [11]) были проведены исследования флуоресцентных характеристик водорастворимых фракций ННО. Тогда же для выделения сигнала ННП на фоне РОВ был предложен метод двухчастотного зондирования загрязненных вод (обе  $\lambda_{\text{возб}}$  берутся из диапазона 310...400 нм). В этом случае коэффициент  $K$  для  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм:  $K_{\text{ННП}}^{\text{брф}} \approx 140$  мкг/л,  $K_{\text{РОВ}} = 170 \pm 20$  мкг/л. Помимо этого при  $\lambda_{\text{возб}} = 220$  нм контуры флуоресценции РОВ ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}} \approx 450$  нм) и флуоресценции ВРФ ( $\lambda_{\text{фл}}^{\text{max}} \approx 290...320$  нм) разделяются и возможно парциальное определение со-

ответствующих им  $\Phi_0$  (при нормировке на КР воды [2]). Такой метод применим только к ВРФ или легким ННП (см. ниже).

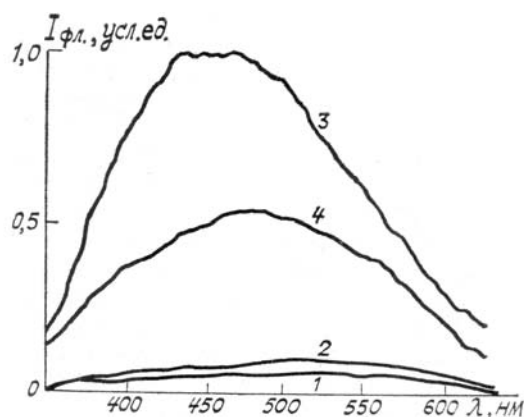
В прибрежных районах чаще встречается другая форма существования ННП — растворено-эмульгированная. Для этих случаев в работе [12] был предложен алгоритм дистанционного определения концентрации растворено-эмульгированных в воде ННП. Тестовые определения концентрации ННП, необходимые на этапе разработки методики, проводились с помощью гексановых экстрактов по аналогии с флуоресцентной методикой ЮНЕСКО [13]. Из-за ограниченности использовавшегося метода [13], выявленной уже в процессе экспериментов (см. ниже), в работе [12] было сказано, что множитель  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}} \approx 60$  мкг/л для определения концентрации ННП в гексановых экстрактах «требует дальнейшего уточнения и обоснования». В результате большого объема измерений, выполненных для растворено-эмульгированных в воде ННП, их гексановых экстрактов, а также калиброванных растворов ННП в гексане (см. ниже), получена зависимость коэффициента  $K_{\text{ННП}}^{\text{эм}}$  от формы спектра флуоресценции эмульгированного в воде ННП ( $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм):

$$K_{\text{ННП}}^{\text{эм}} \text{ (мг/л)} = 4,8 \cdot 10^{-4} \cdot M^2 + 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot M^1 - 8,02, \quad (3)$$

где

$$M^n = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\text{фл}}(\lambda) (\lambda - \lambda_0)^n d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\text{фл}}(\lambda) d\lambda. \quad (4)$$

В формуле (4)  $I_{\text{фл}}(\lambda)$  — интенсивность флуоресценции на длине волны  $\lambda$ ,  $\lambda_0 = 512,5$  нм,  $\lambda_1 = 395$  нм,  $\lambda_2 = 630$  нм. Численные коэффициенты в формуле (3) подобраны на основе анализа спектров флуоресценции образцов ННП, находящихся в воде на различных стадиях деградации. Точность определения  $K_{\text{ННП}}^{\text{эм}}$  по формуле (3) составляет  $\pm 15\%$ . Для водорастворимой фракции ННП используется значение  $K_{\text{ННП}}^{\text{врф}} \approx 140$  мкг/л. Метод разделения спектра флуоресценции на вклад эмульгированных ННП и водорастворимой фракции изложен в [12]. Подобный алгоритм хорошо «работает» для НЗ с примесями тяжелых ННП. Для легких нефтепродуктов и нефтяных фракций оказывается возможным определение в воде эмульгированных форм при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{возб}} = 222$  нм (эксимерный лазер на КгС1). Этот метод применим к диагностике НЗ, в которых отсутствуют тяжелые фракции. Заметим, что в этом случае выделение сигнала ННП на фоне РОВ можно осуществлять при одной длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 22$  нм.



Спектры флуоресценции эмульсии Ухтинской нефти, полученные при равной концентрации высокомолекулярной фракции (ВМФ),  $T_{\text{кпп}} > 450^\circ\text{C}$ . 1 — ВМФ; 2 — смесь ВМФ с фракцией № 2 ( $T_{\text{кпп}} = 140 \dots 240^\circ\text{C}$ ) в соотношении 1:1 по весу; 3 — смесь ВМФ с фракцией № 2 в соотношении 1:5; 4 — Ухтинская нефть, содержание ВМФ — 43,6% по весу.  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм, линия КР воды вычтена при обработке на ЭВМ

Строгий количественный анализ полученных результатов, по-видимому, дать трудно. Однако можно предложить следующую интерпретацию. В этой работе выяснено, что наибольший вклад во флуоресценцию нефтей вносят тяжелые фракции (фракции с  $T_{\text{кпп}} > 450^\circ\text{C}$  дают 95...98% вклада в общий сигнал при их соответствующем разбавлении органическим растворителем). Если рассматривать флуоресценцию эмульсии (очень высокая концентрация люминофоров в отдельной «капле» при низкой средней по объему воды концентрации), то флуоресценция будет подвергаться концентрационному тушению. Тогда легкие фракции нефтей (низкая эффективность флуоресценции) выступают в роли растворителя, уменьшающего концентрационные эффекты (рисунок). Мы не встречали в лите-

ратуре подобного рассмотрения вклада различных фракций во флуоресценцию, а также их взаимного влияния. Отметим, что концентрационные эффекты сказываются не только на эффективности флуоресценции, но и на форме спектра. Именно этот эффект позволил создать единый алгоритм (формула (3)) определения различных сортов растворено-эмульгированных ННП, подвергающихся процессам «старения».

Уже говорилось, что при создании флуоресцентной методики определения ННП в воде из-за невозможности приготовления калиброванных образцов ННП в воде возникает необходимость определения их концентрации каким-то независимым способом. Нами был выбран метод гексановых экстрактов ЮНЕСКО [13], широко используемый для флуориметрического определения НЗ в природных водах. По этой методике гексановый экстракт возбуждается светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм, флуоресценция регистрируется на  $\lambda_{\text{рег}} = 360$  нм. Подразумевается, что различные типы нефтяных загрязнений при равной концентрации дают одинаковый аналитический сигнал. Когда стало ясно, что последнее предположение является ошибочным для широкого класса ННП, мы были вынуждены провести соответствующие тестовые измерения гексановых растворов ННП, представляющие самостоятельный интерес.

На первом этапе проверки методики [13] для возбуждения образцов из соображений удобств использовался азотный лазер ЛГИ-502 ( $\lambda_{\text{ген}} = 337$  нм), входящий в автоматизированный лазерный флуориметр [10]. (Предварительно мы убедились, что общие закономерности спектральных характеристик растворов ННП в гексане на  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм и  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм совпадают). Результаты определения  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм})$  для формулы (2) приведены в таблице, из которой видно, что метод гексановых экстрактов с последующей регистрацией флуоресценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм на практике, т.е. когда заранее неизвестен тип нефтяных загрязнений, можно применять только для определения нефтей и тяжелых нефтяных фракций. С учетом имеющейся монотонной зависимости коэффициента  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм})$  от формы спектра флуоресценции нефтей и тяжелых фракций можно добиться точности определения концентрации 10...15%. Спектры флуоресценции легких и средних фракций, а также легких нефтепродуктов в гексане практически совпадают. Однако значения  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм})$  отличаются на три-четыре порядка и, следовательно, для этого класса НЗ флуоресцентная методика не применима. Благодаря тому, что легкие фракции по сравнению с нефтями имеют сдвинутый в коротковолновую область максимум флуоресценции, появляется критерий применимости гексановой методики к исследуемым образцам при  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм ( $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм).

Т а б л и ц а

**Концентрационный коэффициент  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм})$   
для различных ННП,  $\lambda_{\text{возб}} = 337$  нм**

Образцы	$K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм}) \cdot 10^2$ мг/л
Нефти	4,4...13,3
Нефтепродукты, лёгкие и тяжёлые	4...600
Тяжёлые фракции, $T_{\text{кип}} > 350^\circ\text{C}$	4,3...7,2
Средние фракции, $T_{\text{кип}} = 200...350^\circ\text{C}$	370...1000
Лёгкие фракции, $T_{\text{кип}} < 200^\circ\text{C}$	$(1...2,2) \cdot 10^4$

Для создания более универсального, чем [13], метода флуоресцентного определения ННП в гексане проведены измерения калиброванных растворов указанных ранее образцов на ламповом флуориметре JV-3 с последующей обработкой на ЭВМ. Для  $\lambda_{\text{возб}} = 310$  нм и  $\lambda_{\text{рег}} = 360$  нм получены результаты, аналогичные приведенным в таблице, и, следовательно, становится очевидной ограниченность методики ЮНЕСКО [13]. Возможности флуоресцентного метода значительно расширяются при возбуждении гексановых экстрактов на  $\lambda_{\text{возб}} = 220$  нм или  $\lambda_{\text{возб}} = 250$  нм, с регистрацией на  $\lambda_{\text{рег}} = 290$  нм или  $\lambda_{\text{рег}} = 310$  нм соответственно. Для первой пары длин волн получен удовлетворительный диапазон концентрационного коэффициента  $\tilde{K}_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(220 \text{ нм})$ , равный 1...4 для всех 27 образцов. Отметим, что значения  $\tilde{K}_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(220 \text{ нм})$  определены на другой аппаратуре (без коррекции спектральной чувствительности) и без использования метода внутреннего репера. Поэтому такой коэффициент, в отличие от  $K_{\text{ННП}}^{\text{гекс}}(337 \text{ нм})$  уже не является универсальным. В дальнейшем для возбуждения флуоресценции образцов целесообразно использовать эксимерный лазер на K<sub>2</sub>CrF. Тогда можно будет реализовать высокую чувствительность флуоресцентного метода, а также работать с нормировкой на КР гексана.

Полученные в работе результаты исследования растворов ННП в гексане позволяют предложить использовать для определения концентрации НЗ экстрактным методом длину волны возбуждения

$\lambda_{\text{возб}} = 220$  нм и длину волны регистрации  $\lambda_{\text{рег}} = 290$  нм, что уменьшит ошибку метода типа [13] с трех-четырех порядков до нескольких раз при работе с очень широким классом НЗ. Данные измерений гексановых растворов различных ННП в совокупности с полученными закономерностями поведения спектральных характеристик разных форм ННП в воде убедительно показывают возможность количественного определения эмульгированных легких ННП, а также водорастворимой фракции ННП непосредственно в воде дистанционным способом при возбуждении на длине волны  $\lambda_{\text{возб}} = 222$  нм.

1. Оменетто Н. Аналитическая лазерная спектроскопия. М.; Мир, 1982. 524 с.
2. Клышко Д.Н., Фадеев В.В. //ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 2. С. 320–323.
3. Freearde M., Hatchard C.G., Parker C.A. //Laboratory practice. 1971. V. 20. № 1. P. 35–40.
4. Carmack D. Response of oil and chemical marine pollution. N. Y.: Appl. Sci. Publ. 1983. 532 p.
5. Затучная Б.М. //Труды ГОИН. 1975. Вып. 127. С. 46–54.
6. Fantasia I.F., Ingraо H.C. //Proc. of joint conf. on prevention control of oil spills. March 13–15. 1973. P. 101–115.
7. Hornig A.W. //NBS Spec. Publ. 1974. V. 409. P. 135–144.
8. Симонов А.И., Михайлов В.И. //Труды ГОИН. 1979. Вып. 149. С. 5–16.
9. Орлова И.Г., Пикинер А.Т. //Метеорология и гидрология. 1981. № 9. С. 82–88.
10. Аброскин А.Г., Федоров В.В., Чекалюк А.М. Автоматизированный лазерный спектроскопический комплекс на базе микро-ЭВМ. М., 1986. 16 с. Деп. в ВИНТИ 8.04.86. № 2512-В.
11. Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Фадеев В.В. и др. //В кн.: XII Всес. конференция по когерентной и нелинейной оптике. Москва. 26–29 августа. 1985. Ч. II. С. 560–561.
12. Аброскин А.Г., Нольде С.Е., Фадеев В.В., Чубаров В.В. //ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 351–354.
13. ЮНЕСКО. МОК. Справочники и руководства. 1984. № 13. 34 с.

Московский госуниверситет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
18 августа 1988 г.

**A.G. Abroskin, S.E. Nolde, V.V. Fadeev. Algorithms of Quantitative Remote Detection of Oil Pollution in Water Body.**

Fluorescence properties of different oils for pollutions monitoring purposes are investigated. Algorithms suggested in this paper may be used for remote detection of oil water-soluble and emulsified fractions in natural water by laser induced fluorescence spectroscopy. Development of UNESCO oil hexane extraction method with fluorescence detection is also proposed.