

几种典型石油类污染物紫外激光诱导荧光光谱特性研究

冯巍巍¹, 王锐¹, 孙培艳², 高振会², 陈令新^{1*}

1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003
2. 国家海洋局北海环境监测中心, 山东 青岛 266033

摘要 为实现海岸带石油类污染物的快速与非接触性检测, 文章基于激光诱导荧光探测技术, 利用紫外激光作为激发光源, 建立了石油类污染物荧光探测系统。利用此系统测量了多种石油类样品的荧光光谱信号, 结果表明, 不同种类的石油样品荧光信号存在较大差异, 因此, 荧光光谱可以作为石油类污染物分类识别的一种依据。

关键词 石油污染; 紫外激光; 激光诱导荧光; 海岸带环境监测

中图分类号: O434.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1168-03

引言

进入21世纪以来, 伴随着国民经济的高速发展, 我国的江河、湖泊以及海洋环境水体水质也遭受到了严重的破坏; 水体水质污染不但会损害生物资源, 也会危害人类健康、妨碍人类活动, 这种情况在经济较为发达的海岸带地区尤为严重。从2010年环保部第一次污染源普查公报^[1]可以看出, 近海石油污染是我国沿海地区的重要污染源之一, 给生态环境带来了巨大的压力。

为了实现油类污染物的监测与油源鉴定, 目前实验室常用的手段是色谱分离法^[2], 此法可对多个组分加以测定, 但耗时较长, 步骤繁琐, 不利于实时监测。

海岸带水体石油污染物主要是石油及其提炼产品, 一般说来, 石油都具有大致相同的物理化学性质, 但是不同地区、不同油层中石油的化学组成有着明显的差异^[3-5]。研究发现, 紫外区域是石油类污染物的激发效率较高的区域。在紫外光源的激发下, 由于不同的石油污染物其芳香烃及其衍生物成分不同, 造成的荧光光谱存在较大的差异, 这为我们利用荧光光谱进行油种的鉴定提供了依据^[6-8]。而激光具有高亮度、单色性好的优点^[9-11], 因此, 本测量系统采用紫外激光作为激发光源, 利用激光诱导荧光的方式获取不同种类的石油样品的荧光光谱。

为了研究不同种类的石油污染物的荧光特性, 实验室内

搭建了一套激光诱导荧光石油光谱探测系统, 利用紫外激光作为激发光源, 以九种典型的石油污染物为样本, 测量了其激光诱导荧光特性, 分析了不同油种的紫外激光诱导荧光光谱特征, 并探讨了在相同入射角的情况下不同接收角度对探测结果的影响。

1 测量原理与实验系统

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)内发射出比激发光波长更长的光, 即荧光效应。荧光物质的分子在吸光过程中可以有几个不同的吸收带, 但发射的荧光却只有一个峰带。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, 这一特性决定了荧光测量法具有选择性和鉴别性。

石油类污染物主要包括石油及其炼制品, 一般说来, 石油都具有大致相同的物理化学性质, 但是不同地区、不同油层中石油的化学组成有着明显的差异, 这反映出石油组成的多样性。石油以碳氢化合物生成的烃类为主要成分(95%~99%), 同时还有一些非烃类组分, 其中芳烃族尤其是多环芳烃具有很高的荧光效率, 因此, 芳香烃及其衍生物是我们利用荧光光谱分析法进行石油类污染物组分测定和鉴别所依赖的荧光“源”。

激光诱导荧光技术(laser induced fluoresces, LIF)是分

收稿日期: 2010-08-09, 修订日期: 2010-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20975089), 国家海洋局海洋溢油鉴别与损害评估技术重点实验室基金项目(200911)和山东省科技攻关计划(2008GG20005005)资助

作者简介: 冯巍巍, 1980年生, 中国科学院烟台海岸带研究所助理研究员 e-mail: wwfeng@yic.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: lxchen@yic.ac.cn

子荧光光谱分析法的一种,此技术具有灵敏度高,非接触测量,不需试剂,可船载机载动态监测大面积水域等优点。由于石油类污染物在近紫外区域有较强的吸收,而紫外激光作为环境监测的理想光源,具有单色性好,能量高,光束扩散小,可以近似看作平行光等优点,因此,本文利用Nd:YAG激光器的三倍频355 nm激发光激发待测水面,从测得的荧光信号来获取石油污染物信息。

实验测量系统如图1所示。系统包括发射系统、接收系统、控制系统与处理系统四部分,其中,发射系统包括激光器、倍频晶体、滤光片、反射镜,接收系统包括聚光镜、光纤、光谱仪,最终由计算机负责控制与数据处理。

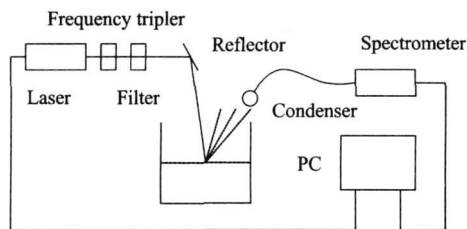


Fig 1 Schematic of the measurement system

采用基频为1 064 nm的激光器(德国InnoLas公司Nd:YAG激光器,型号为SpiLight 600)作为激发光源,并采用KDP三倍频晶体获取355 nm紫外激光(脉冲能量200 mJ),经过平面镜反射,激光照射到含有石油类污染物的液面,油类样品成分在激光辐照下产生荧光,产生的荧光信号进入到接收系统进行计算监测。计算机是整个控制的核心,激光器的参数设置、出光控制以及数据采集工作均由它完成。为了提高接收信号的光通量,在接收端加装聚光镜,然后进入到光纤,信号经光纤传输到光谱仪中(光谱仪型号为Ocean optics USB2000)。

2 实验测量结果与分析

测量样本为九种常见的油品和原油,分别为高真空油、0#柴油、美孚速霸10W40润滑油、美孚速霸5W30润滑油、-10#柴油、航空煤油、胜利油田原油、97#汽油、93#汽油,依次编号为a, b, c, d, e, f, g, h, i。利用图1所搭建的测量系统进行光谱采集,在测量过程中,保持采集系统与液面的角度及距离均为固定值,同时在实验过程中要保持入射和接收的角度固定,以保证不同样本采集荧光光谱数据的可比性。图2是九种样本的激光诱导荧光光谱分布图,从测量结果来看,不同种类的油类样品光谱特征具有较大的差异,其主要的特征如表1所示。

从结果来看,大部分成品油荧光峰位于440~490 nm之间,因为原油的成分复杂,含有较多的沥青质,激光照射到油表面上时,绝大部分能量被油层吸收,散射荧光信号较弱,因此,与成品油的对比不明显。

另外,在实验过程中,我们注意到,探测的角度对采集的荧光光谱有一定的影响。以-10#柴油(编号e)样品为例,在入射角度一定的情况下,不同接收方位角的荧光光谱如

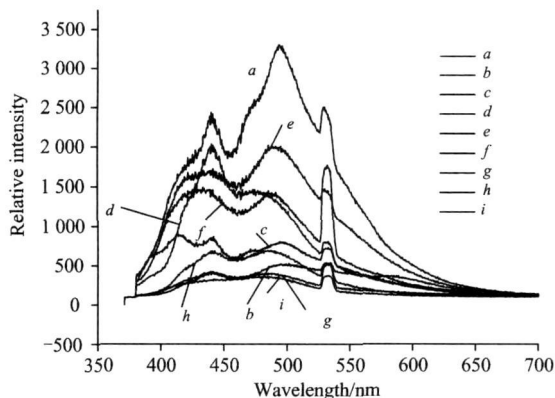


Fig 2 Fluorescence spectra for 9 oil samples

Table 1 The peak number, wavelength and relative intensity

编号	油类品种	峰数目	峰值波长/nm	相对强度
a	高真空油	2	440	2 403
			495	3 286
b	0# 柴油	1	499	524
c	美孚速霸 10W40 润滑油	3	414	890
			442	870
			494	809
d	美孚速霸 5W30 润滑油	2	440	2 034
			482	1 451
e	- 10# 柴油	2	438	1 689
			490	1 991
f	航空煤油	2	432	1 461
			488	1 419
g	胜利油田原油	2	442	423
			486	397
h	97# 汽油	2	441	688
			488	690
i	93# 汽油	2	442	403
			484	360

图3,从图中可以看出,在靠近镜像的位置,荧光光谱的两个特征峰非常明显,随着探测方位角的增大,两特征峰均变得相对平滑,430 nm附近的特征峰变化尤其明显,从图3还

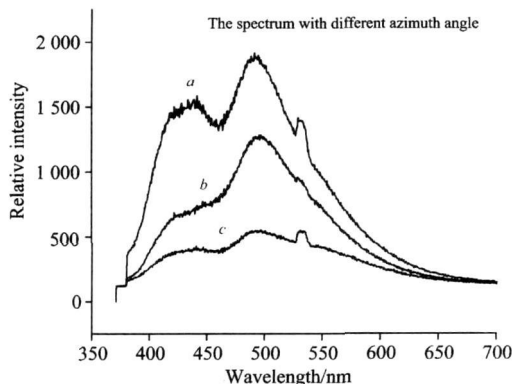


Fig 3 Fluorescence spectra with different azimuth angle for - 10 diesel oil

a: 10°; b: 30°; c: 45°

可看出, 探测方位角的位置荧光光谱特征最明显, 是最佳的探测方位。所以在实际的探测中, 需要充分考虑不同的入射和接收的天顶角、方位角, 尽量调整到合适的角度, 以获取较强的荧光特征信号。

3 结 论

本文介绍了一种采用紫外激光诱导荧光的方法实现对石油类污染物监测的新技术。利用 355 nm 紫外激光作为激发

光源, 测量了九种不同类型的油类样品的激光诱导荧光光谱, 测量结果表明, 不同种类的石油类污染物, 其荧光光谱存在较大的差异, 因此, 荧光光谱可以作为油种鉴定的依据。实验中我们注意到在入射几何角度一定的条件下, 接收方位对探测结果具有较大的影响, 这将是后续工作关注的重点。本实验系统是在室内实验室进行的, 若进行外场的船载或机载实验, 可以将聚光镜用大孔径的光学望远镜来代替, 以实现石油类污染物的远距离测量与分析。

References

- [1] <http://www.dloer.gov.cn/ReadNews.asp?NewsID=4461>.
- [2] ZHOU Qing, ZHAO Yurhui, LI Mei, et al(周青, 赵玉慧, 李梅, 等). Marine Sciences(海洋科学), 2009, 33(6): 51.
- [3] MacHutchon K R. Coastal Engineering, 2003, 9: 185.
- [4] Omar S, Grealish G, Roy W. Kuwait Journal of Science & Engineering, 2006, 33(2): 89.
- [5] Lohmannsroben H G, Roch T. Journal of Environmental Monitoring, 2000, 2(1): 17.
- [6] Shang L P, Zhang X Z, Xu J J, et al. High Power Lasers and Applications III, 2004, 5627: 265.
- [7] Drozdowska V, Babichenko S, Lisin A. The Baltic Cruise May, 2000, 2002, 44(3): 339.
- [8] He Y, Yan J X, Li J A, et al. Conference on Instruments for Optics and Optoelectronic Inspection and Control, 2000, 4223: 19.
- [9] YIN Qing, HE Jir hai, ZHANG Hua(尹青, 何金海, 张华). Journal of Meteorology and Environment(气象与环境学报), 2009, 25(5): 48.
- [10] Ivan Prochazka, Josef Blazej, Karel Hamal, et al. Proc. SPIE, 2005, 5948: 59481T.
- [11] MacHutchon K R. Coastal Engineering, 2003, 9: 185.

The Study of Fluorescence Spectrum Using Ultraviolet Laser for Several Typical Oil Pollutants

FENG Weirwei¹, WANG Rui¹, SUN Peiyan², GAO Zhehui², CHEN Lingxin^{1*}

1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China
2. North China Sea Monitoring Center, State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China

Abstract In order to realize the fast and non-contact detection of oil pollution in coastal zone, the ultraviolet laser was used as the exciting source, a system used for oil pollution based on laser induced fluorescence (LIF) technology was established. The fluorescence spectra of several oil samples were measured through this system. The measurement results show that there are obvious differences among the fluorescence spectra of these samples, which can be used as a reference for oil pollution classification and recognition.

Keywords Oil pollution; Ultraviolet laser; Laser induced fluorescence (LIF); Environment monitoring for coastal zone

(Received Aug. 9, 2010; accepted Nov. 28, 2010)

* Corresponding author