

激光拉曼指纹图谱鉴别石油产品初探

娄婷婷^{1,3}, 王运庆¹, 李金花¹, 孙培艳², 冯巍巍¹, 高振会², 陈令新^{1*}

1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院、山东省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

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 利用激光拉曼指纹图谱对石油产品进行特性测试与分析。通过比较主要指纹峰的拉曼位移和相同拉曼位移处的拉曼强度比值, 鉴别了不同种类的石油产品; 对不同社会加油站相同型号汽油的拉曼光谱进行测试, 检测了汽油的质量。该方法在油品鉴别和质量检测中取得了良好效果, 具有快速、简便、灵敏度高、对样品无损伤等优点。

关键词 激光拉曼光谱; 石油产品; 指纹图谱; 鉴别

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0132-05

引言

随着石油工业和海上油运的发展, 石油及其产品在开采、炼制、贮运和使用过程中进入海洋环境而造成污染, 海上溢油事故不断发生, 海洋石油污染危害深远, 已引起广泛关注^[1]。溢油鉴别是溢油事故调查处理的重要取证手段, 其中油品指纹鉴别是目前溢油鉴别的主要技术^[2, 3]。通过分析比较可疑溢油源和溢油样的各类油品指纹信息, 判定溢油种类和来源, 从而为溢油事故处理提供重要的科学依据。另外, 随着国际原油价格飙涨, 油品的掺假屡见不鲜, 不仅损害了消费者利益, 更有甚者会危及生命安全。指纹鉴别也为油品的质量检测与监督提供了一条行之有效的途径。目前人们主要采用光谱和色谱手段进行油品指纹信息的获取和分析, 两类方法各有千秋。但是就快速测定和便捷而言, 基于光谱的方法显然更具优势。传统的光谱测定主要采用荧光^[4, 5]和紫外^[6]等, 这些方法预处理简便, 分析时间较短, 但给出的信息量较少, 很难用于石油混合组分的分子结构解析。因此, 实际的油品鉴别工作受到一定限制^[7, 8]。近红外光谱^[9]也被尝试用于石油产品的鉴别和测定, 尽管能够反映一定的分子结构, 但也只限于含氢官能团的振动模式如(CH, NH, OH等)^[7]。19世纪60年代激光技术的出现使拉曼光谱得以迅速发展, 近年来, 拉曼光谱作为一种强有力的

分子结构鉴别手段, 在分析检测领域也得到了充分的重视。拉曼光谱不仅能区分多种振动模式, 同时具有微观(微区、微量)、特征、灵敏、原位无损、多相态、稳定性好等特点^[10, 11]。目前, 激光拉曼光谱用于石油产品的研究尚处于起步阶段, 但其简便、快捷、准确的技术优势已经在油品分析中得到了展示。

本工作尝试采用激光拉曼光谱技术对多种典型石油产品进行指纹图谱鉴别, 取得了良好效果。选取燃料油和润滑剂两类共六种石油产品, 测定各油品的拉曼指纹图谱, 探索拉曼指纹图谱对不同石油产品的鉴别, 为海洋溢油拉曼光谱鉴别方法的建立提供研究基础和科学依据。选取来自不同社会加油站的共9个汽油样本, 通过拉曼光谱分析初步检测汽油质量, 可望为质量监督提供简单高效的现场检测方法, 也为制定相关法规提供科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

激光拉曼光谱仪(Thermo Scientific DXR Raman Microscope): 632.8 nm He-Ne 激光器, 激光功率为 8 mW。93[#] 汽油、97[#] 汽油、5[#] 柴油、0[#] 柴油、飞机燃料油、润滑油共六种标准油品由中国石化烟台分公司提供。质量测试所需的 93[#] 和 97[#] 汽油共 9 个样本取自非中国石化公司的 5 个社会加油

收稿日期: 2011-04-22, 修订日期: 2011-07-29

基金项目: 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), 国家自然科学基金项目(20975089), 山东省科技攻关计划项目(2008GG20005005)资助

作者简介: 娄婷婷, 女, 1985年生, 中国科学院烟台海岸带研究所博士研究生 e-mail: ttlou@yic.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: lxchen@yic.ac.cn

站。

1.2 拉曼光谱条件

选用 632.8 nm 的氦氖激光器作为激发光源, 预扫描时间设置为 8 s, 曝光次数设置为 2 次, 物镜 10 \times 。测试时采用直径为 0.5 mm 的玻璃毛细管采样管, 吸取少量待测样品置于显微拉曼测试载物平台上, 通过显微镜调节载物平台, 将光谱采集指示光斑聚焦在玻璃毛细管中间位置, 而后进行拉曼光谱测试。

2 结果与讨论

2.1 油品激光拉曼指纹图谱的获取

各种石油样品的化学和理化性质存在明显差异, 因此首先考察了各种油品的拉曼指纹图谱的测试和处理方法。石油产品主要由饱和烷烃、烯烃、环烷烃、芳香烃及不同的添加剂组成, 各种油品的分子组成及含量比例都存在一定的区

别, 具有明显区别于其他油品的分子特征。可以预期, 在特定峰位各种油品将产生强度各异的拉曼散射, 表现为具有区分特性的拉曼指纹图谱。

如图 1 所示, 飞机燃料油在 1 400~1 500 cm^{-1} 处出现明显的拉曼峰图 1(a), 说明不饱和烃含量较多; 而 0 $\#$ 柴油在 2 750~3 100 cm^{-1} 的拉曼散射强度显著, 则证明柴油中含有大量的芳香烃等不饱和烃及其衍生物图 1(b)。飞机燃料油为轻质石油产品, 通常由石油的加氢馏分和直馏组分调和而成, 其中含不饱和烃 1%~6% 与环烃 17%~44% (碳原子数为 10-16)。柴油是石油分馏裂解中相对分子量较大的组分, 主要为复杂烃类(碳原子数为 10-22)的混合物, 主要由原油蒸馏、催化裂化等过程生产的柴油馏分调配而成, 也可由页岩油加工和煤液化制取, 因此含有大量的芳香烃等不饱和烃及其衍生物。此外, 如图 1 所示, 也可发现重复 7 次测试的谱图重现性良好, 证明激光拉曼测试具备良好的稳定性。

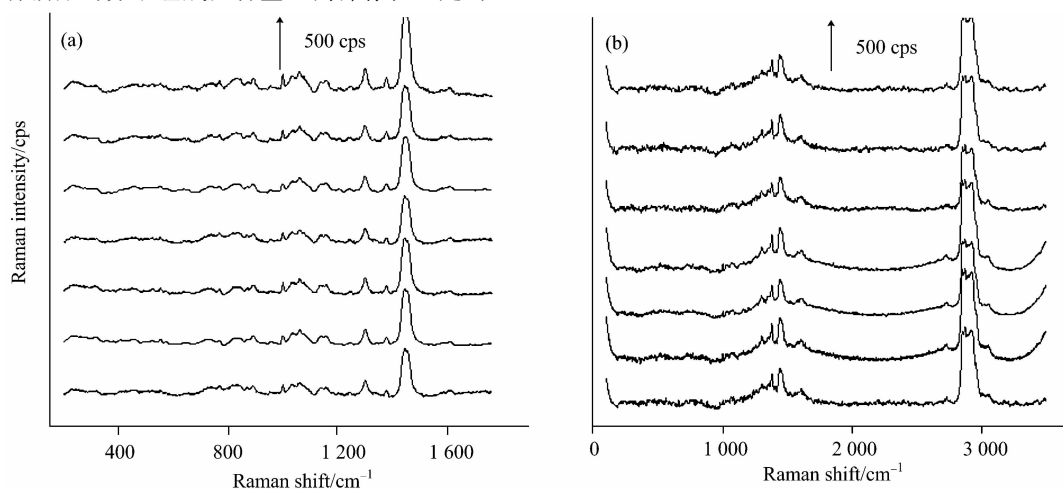


Fig. 1 Raman spectra of jet fuels (a) and 0 $\#$ diesel (b) for 7 measurements. (cps: counts per second, same below)

飞机燃料油拉曼谱图背景基线低, 有明显的吸收峰, 基本不受荧光背景干扰。汽油与飞机燃料油类似, 也是由比较简单的烃类组成, 为石油分馏裂解中的轻质组分, 在进行拉曼测试时, 不需要背景校正, 可直接得到样品的拉曼谱图。重柴油如 0 $\#$ 柴油和润滑油等是石油分馏裂解中相对分子量较大的组分, 主要为复杂烃类, 荧光背景较大, 进行拉曼测试时, 会发生严重的基线漂移现象, 荧光背景一定程度地掩盖了拉曼峰。因此, 在常规的拉曼谱图扫描后, 我们进一步将所得谱图通过多项式拟合进行荧光校正及基线校正。以 0 $\#$ 柴油拉曼信号处理为例, 如图 2 所示, 经荧光校正后 0 $\#$ 柴油的拉曼谱图基线显著降低, 光谱特征性增强。

确定激光拉曼信号测定和处理方法后, 我们分别采集了六种油品的拉曼指纹图谱。结果如图 3 所示, 发现各油品均有清晰的拉曼峰出现, 并且具有明显的特征性。进一步考察样品拉曼光谱测定重现性, 将每种油品在相同的测定条件下重复测定 6 次, 并记录指纹图谱, 计算各共有峰的拉曼位移和峰高的相对标准偏差 (RSD) 均在 5% 以内, 表明测定的重现性良好, 符合指纹图谱的检测要求。

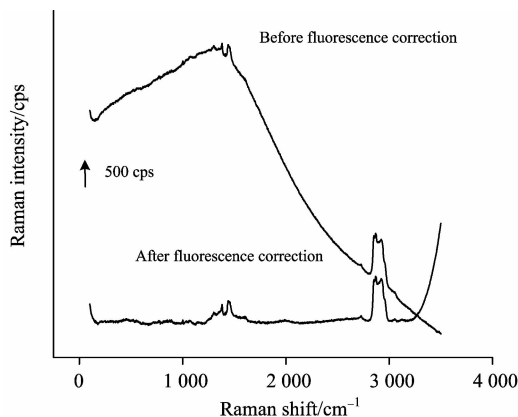


Fig. 2 Comparison of Raman spectra for 0 $\#$ diesel before and after fluorescence correction

2.2 峰归属和特征分析

拉曼光谱信号能够充分体现物质的分子特征, 以及物质化学组成和含量存在的对应关系。拉曼光谱强度与入射光的

强度及分子浓度之间呈正比例关系,是拉曼光谱用于定量分析的依据^[12]。各种石油产品是原油在不同温度下蒸馏的混合产物,分子组成相近,都含有饱和烃与不饱和烃、直链与支链烃芳香烃、环状化合物等。石油产品中所含相同结构的组分,在激光拉曼谱图上将表现为相同拉曼位移;但由于不同油品中各组分含量比例不同,反映为各特征峰拉曼强度将有所差异。由图 3 我们综合分析了六种石油产品的激光拉曼谱图,将具有代表性的拉曼位移所代表官能团的信息汇总如表 1 所示。

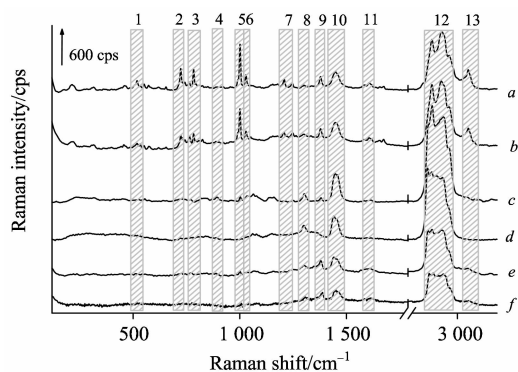


Fig. 3 Raman spectra of different oil samples

a: 93# petrol; b: 97# petrol; c: Jet fuel;
d: 0# diesel; e: Lubricating oil; f: 5# diesel

Table 1 Raman spectral bands and assignments for fuels^[7, 13-16]

峰号	拉曼位移/cm ⁻¹	基团振动归属
1	551	C—C(CH ₂ CH ₃)骨架变形
2	737	季碳对称伸缩振动
3	769	对称 C—C—C 伸缩振动
4	893	环戊烷环呼吸振动
5	1 003	单芳香环(苯)呼吸振动 ^[7, 13]
6	1 030	C—C 骨架伸缩振动 ^[13]
7	1 204~1 244	苯或间二甲苯振动 ^[7] C—C 骨架伸缩振动 ^[13]
8	1 301	烷烃 CH ₂ 同相扭曲振动 ^[13, 14, 16]
9	1 380	双芳香环(萘)振动 ^[13, 14]
10	1 447	环己烷 CH ₂ 剪式振动 ^[7, 13, 14, 16]
11	1 590~1 610	芳香环或 C=C 伸缩振动 ^[13, 16] (甲苯或烯烃) ^[7]
12	2 855~2 940	C—C(CH ₂ CH ₃)骨架变形及 CH ₂ CH ₃ 伸缩振动 ^[13, 16]
13	3 100	芳香环或烯烃振动 ^[16]

2.3 油品鉴别

由于不同石油产品所含组分不同,因而其拉曼峰出峰位置及强度会有所不同。由图 3 可知六种石油样品的谱图有明显的区别,标号 1~13 的拉曼峰随石油产品的不同而有所差异。利用拉曼信号特征峰的位置和强度可定性分析石油产品所含的结构基团及种类^[13, 14],从而区分不同的石油产品。

2.3.1 不同种类油品鉴别

汽油主要是简单烃类的混合物,含有较多的直链饱和烃及少量不饱和烃。如图 3,饱和烃拉曼谱峰清晰尖锐,基本不受荧光干扰^[14];在标号 1(551 cm⁻¹)处 CH₂CH₃ 等基团的分子振动较为强烈;标号 2(737 cm⁻¹)处,谱峰属于振动更

为强烈的季碳基团的对称伸缩振动^[13];标号 3(769 cm⁻¹)处,也显示了强烈的对称正丙基碳骨架伸缩振动。此外,标号 13(3 100 cm⁻¹)处的明显谱峰,主要由芳香烃的 CH 振动或烯烃的 CH 振动产生^[7, 13, 16]。该四处峰位主要为汽油的拉曼特征指纹峰。此外,汽油与柴油、飞机燃料油在标号 5(1 003 cm⁻¹)与 7(1 204~1 244 cm⁻¹)两处的拉曼强度也都有显著区别。在 1 003 cm⁻¹处汽油有很强的拉曼信号,说明此处苯等单环芳香烃的振动强烈^[7, 15]。在 1 210 cm⁻¹处汽油有明显的拉曼峰,此处为苯或间二甲苯的峰位^[7],汽油中含有一定的苯或二甲苯等单环芳香烃。

飞机燃料油和柴油的区别主要在标号 4(893 cm⁻¹)和 9(1 380 cm⁻¹)两处。893 cm⁻¹处主要为环戊烷环的呼吸振动,1 380 cm⁻¹处主要为双环芳香烃基团如萘的振动,可能是环戊烷基团在飞机燃料油中的含量较多,因而 893 cm⁻¹处为飞机燃料油的拉曼特征峰。双环芳香烃基团在柴油中的含量比在飞机燃料油中多,因而 1 380 cm⁻¹处为柴油的拉曼特征峰。柴油和润滑油主要区分在标号 8(1 301 cm⁻¹), 9(1 380 cm⁻¹)和 11(1 590~1 610 cm⁻¹)三处,分别对应于柴油中烷烃 CH₂ 同相扭曲振动^[13]、双环芳香烃和芳香烃的振动信号,这是经过荧光背景校正后出现的较明显的拉曼峰。除此之外,出现的可分辨的拉曼峰较少。这是由于柴油和润滑油是石油经分馏裂化而得到的重质油,成分较为复杂,且含有复杂的芳香烃类,有较强的荧光背景干扰,拉曼峰被荧光所遮掩。

实验表明,在相同波长的激发光源条件下,通过分析比较所获得的激光拉曼光谱图,根据不同的特征峰峰位与峰形,可区分不同种类的石油产品,从而为鉴别不同种类的石油样品提供科学依据。

2.3.2 不同型号的同类油品鉴别

93# 汽油和 97# 汽油的拉曼峰的峰位基本一致,但各拉曼峰的相对强度比有所差别。这是由于汽油所含组分基本相同,故从峰位较难区分两种汽油;但是各基团组分含量有所差别,可以根据相对拉曼强度比值区分。本实验对 93# 汽油与 97# 汽油重复进行 7 次测定,对两种不同型号的汽油不同拉曼位移的拉曼强度与 1 606 cm⁻¹处拉曼强度比值进行计算。结果如图 4 所示,除了在 763 和 1 450 cm⁻¹两处,97# 的拉曼强度略低于 93# 的以外;在其他主要拉曼位移处,97#

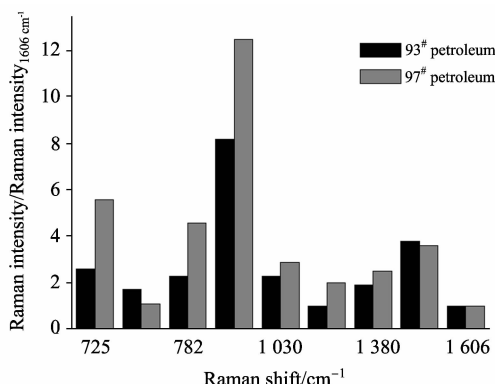


Fig. 4 Raman signal ratio of different types of petrols

的拉曼强度均较高,尤其是在 725 cm^{-1} , 782 与 $1\ 001\text{ cm}^{-1}$ 处二者的拉曼强度均很高并且差值很大。由此也表明,97# 汽油中的直链饱和烷烃如辛烷含量占很大比例。不同型号的汽油特定拉曼位移处的拉曼强度比值存在差异,据此可判断汽油的型号。5# 柴油和 0# 柴油的区别主要在于,5# 柴油的荧光背景相对较低,背景基线漂移弱,因而不需要荧光背景的校正,可直接获取拉曼指纹图谱。而 0# 石油的荧光背景高,基线漂移严重,需要荧光背景校正和基线校正(图 2),据此可区分两种不同的柴油。实验表明,对同一类石油样品,

根据相同拉曼位移处的拉曼强度的比值,可区分其不同型号,从而为鉴别不同型号的石油样品提供高效的方法。

2.4 汽油质量检测

油品的种类鉴别之外,目前,油品质量问题也广受关注。我们基于以上对标准油品的鉴别分析,进一步尝试对一些社会加油站的油品进行质量检测。通过拉曼谱峰对照,检测汽油的质量,以达到灵敏、快速、现场检测油品质量的目的。

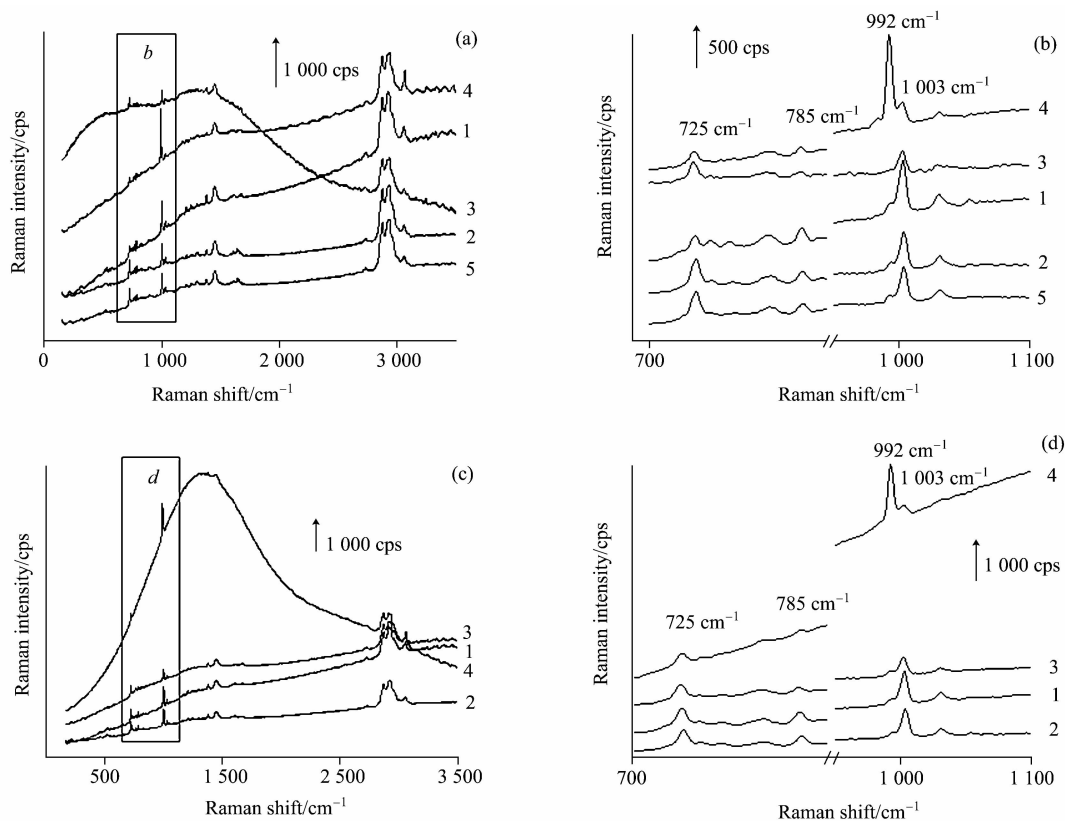


Fig. 5 Raman spectra of different petrols obtained from five gas stations: (a,b) 93# petrol and (c,d) 97# petrol

来自 5 个社会加油站的 93# 汽油拉曼光谱如图 5(a)与 5(b)所示。由图中可以看出,加油站 2 和 5 的汽油的拉曼谱图基本保持一致,背景基线较低。加油站 1 和 4 的汽油谱图背景基线有所增加,通过 $600\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处的峰的比较,如图 5(b)所示,4 号加油站在 992 cm^{-1} 处的峰高明显高于 $1\ 003\text{ cm}^{-1}$ 处的,而 992 cm^{-1} 处为甲苯的拉曼特征峰。同样的,在 $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ 左右拉曼峰比其他 4 个加油站的拉曼峰高。由此可知,4 号加油站的 93# 汽油其甲苯等芳香烃杂质含量超标。而 3 号加油站的汽油的荧光背景相对较强,拉曼谱图的基线漂移严重。从外观颜色上来看,3 号加油站的 93# 汽油呈深黄色,而其他 4 个加油站的则为浅黄色。说明 3 号加油站的 93# 汽油不清洁,含有大量杂质,或者是过期变质的汽油。

来自上述加油站中的 4 个不同加油站的 97# 汽油的拉曼光谱如图 5(c)与 5(d)所示,1 号加油站的汽油颜色为浅黄色,拉曼谱图基线较低,谱图出峰位置明显,说明该汽油品

质较好。2 号和 3 号加油站的汽油颜色浅黄色,拉曼基线稍高,有稍高的荧光背景,说明该两种汽油品质尚可。而 4 号加油站的汽油颜色最深,基线漂移严重,有很高的荧光背景,说明含杂质较多,有可能为过期变质的汽油。而且在 992 cm^{-1} 处同样出现了甲苯的拉曼特征峰,说明 4 号加油站的 97# 汽油不合格,甲苯含量超标。

3 结论

利用激光拉曼光谱指纹图谱成功区分了 6 个不同种类及型号的石油产品,有效检测了 9 个不同汽油产品的质量。该方法具有检测速度快、无需复杂预处理、准确度高、所需样品量少、谱图易于分析等优点。证实了激光拉曼指纹图谱方法对石油产品鉴别与质量检测的适用性,展示了在未来实际应用中的巨大前景。我们拟进一步建立各油种详细的拉曼指纹图谱库,实现对不同产地、不同提取方法的同种油品的鉴

别。此外将选择 785 和 1 064 nm 等近红外波段激光作为激发光源,有效消除荧光背景的干扰,使本方法更适用于原油等组成更为复杂的重质油体系的分析鉴别。在此基础上将对大

量油品的指纹图谱进行数据挖掘和分析,建立油品指纹谱库,为海洋溢油的品种、来源鉴别等提供辅助方法。进一步量化分析,为溢油的清污提供一种新思路。

References

- [1] Huang Y, Jiang Z, Zeng J, et al. *Environ Monit Assess*, 2011, 176: 517.
- [2] Wang Z, Fingas M. J. *Chromatogr. A*, 1997, 774: 51.
- [3] Barry K L. *Anal. Chem.*, 1995, 67: 3846.
- [4] Christensen J H, Hansen A B, Mortensen J, et al. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 2210.
- [5] FENG Wei-wei, WANG Rui, SUN Pei-yan, et al. (冯巍巍, 王锐, 孙培艳, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2011, 31(5): 1168.
- [6] Hossein A, Thomas E, Bettina S. *Environ Foren*, 2003, 4: 25.
- [7] Wayne S, Stuart F. *Proc of SPIE*, 2006, 6377: 63770E1.
- [8] Wang Z, Fingas M, Lambert P, et al. *J. Chromatogr. A*, 2004, 1038: 201.
- [9] Kelly J J, Callis J B. *Anal. Chem.*, 1990, 62: 1444.
- [10] WU Lin, OUYANG Zhao-hui, CAO Shu-chao, et al (伍林, 欧阳兆辉, 曹淑超, 等). *The Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2005, 17(2): 180.
- [11] Chen L X, Choo J. *Electrophoresis*, 2008, 29: 1815.
- [12] LU Ming-gang, LÜ Xiao-hu(陆明刚, 吕小虎). *General Introduction to New Methods in Molecular Spectroscopy Analysis(分子光谱分析新法引论)*. Heifei: University of Science and Technology of China Press(合肥: 中国科学技术大学出版社), 1993.
- [13] Michaelian K H, Hall R H, Bulmer J T. *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, 59: 2971.
- [14] Jager M J, McClintic D P, Tilotta D C. *Appl. Spectrosc.*, 2000, 54(11): 373A.
- [15] Lefèvre T, Paquet-Mercier F, Lesage S, et al. *Vib. Spectrosc.*, 2009, 51: 136.
- [16] Michaelian K H, Hall R H, Bulmer J T. *Spectrochimica Acta Part A*, 2003, 59: 811.

Preliminary Study on Identification of Oil Products Using Laser-Raman Fingerprint Spectrum

LOU Ting-ting^{1,3}, WANG Yun-qing¹, LI Jin-hua¹, SUN Pei-yan², FENG Wei-wei¹, GAO Zhen-hui², CHEN Ling-xin^{1*}

1. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Chinese Academy of Sciences; Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes; Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China
2. North China Sea Environmental Monitoring Center, State Oceanic Administration, Qingdao 266033, China
3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract Laser-Raman spectroscopy technology was used for measuring and analyzing properties of oil products. Through comparing with the Raman shifts and relative Raman intensity ratios of the main fingerprint peaks, different kinds of oil products were identified successfully. Furthermore, the Raman spectra of the same type of petroleum products obtained from different private gas stations were measured and the petroleum qualities were detected. The favorable results were obtained in both oil identification and quality test. The present work provides a feasible method for quick, sensitive and nondestructive identification of oil products.

Keywords Laser-Raman spectrum; Oil product; Fingerprint spectrum; Identification

(Received Apr. 22, 2011; accepted Jul. 29, 2011)

* Corresponding author