

УДК: 535.371

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ КОНТРОЛЬ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДЫ ТЯЖЕЛЫМИ ФРАКЦИЯМИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2015 г. В. Т. Шамирзаев¹, В. А. Гайслер^{1,2}, Т. С. Шамирзаев^{2,3}

E-mail: sha_tim@mail.ru

Для анализа загрязнения воды нефтепродуктами реализована оптическая установка, не содержащая спектрометра, на основе малогабаритных твердотельных излучателя и фотоприемника. Показана высокая чувствительность установки к обнаружению тяжелых фракций нефтепродуктов, с максимумами полос люминесценции на длинах волн 460–530 нм.

DOI: 10.7868/S036767651502026X

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и нефтепродукты (НП) на современном этапе — основные загрязнители внутренних водоемов, вод и морей. Загрязненная вода приобретает токсические свойства: так, 12 г сырой нефти делают непригодной для употребления тонну воды [1]. Для определения состава загрязняющих воду примесей и для контроля эффективности ее очистки широко используются хроматография, спектрофотометрия, комбинационное рассеяние света и люминесценция [2]. Установки для анализа воды создаются, как правило, на основе прецизионных спектрометров с высоким спектральным разрешением, необходимым для селекции загрязняющих примесей [3]. Очень часто, однако, состав примесей, присутствующих в сточных водах, известен заранее (при исследовании производственных стоков). В этом случае основной задачей является определение концентрации определенного типа примеси в сточных водах, например каких-либо органических молекул, до и после очистки воды. Использование установок, построенных на основе дорогостоящего прецизионного оборудования, для решения таких задач экономически нецелесообразно.

Цель данной работы — проведение анализа загрязнения воды тяжелыми фракциями нефтепродуктов. Для этого была реализована оптическая установка измерения интегральной фотолюминесценции (ФЛ), не содержащая спектрометра,

на основе малогабаритных твердотельных излучателя и фотоприемника. Показана высокая чувствительность установки к обнаружению тяжелых фракций нефтепродуктов (моторных и трансмиссионных масел) с максимумами полос люминесценции на длинах волн 460–600 нм.

ЛЮМИНЕСЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефть представляет собой взаимный сопряженный раствор углеводородов и гетероатомных органических соединений, таких как твердых смолистые и парафиновые вещества. Для практического использования нефть разделяют на отдельные компоненты (называемые фракциями), каждый из которых является менее сложной смесью. Разделение на фракции основано на том, что все входящие в состав нефти углеводороды имеют свои индивидуальные температуры кипения и испарения. Таким образом, отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения [4]. Фракции, которые выкипают до 200°C, называют легкими, или бензиновыми; выкипающие в интервале температур от 200 до 300°C получили название средних или керосиновых; выкипающие при температурах выше 300°C — тяжелые, или масляные. Остаток, выкипающий при температуре выше 350°C называется мазутом [5]. Спектральные характеристики люминесценции различных фракций нефти определяются их химическим составом. Легкие и средние фракции состоят главным образом из не поглощающих излучение с длиной волны больше 200 нм алканов (C_nH_{2n+2}) и циклоалканов (C_nH_{2n}), а также из легких ароматических соединений (таких как, например, производные бензола, нафталина, фенантрена), возбуждающихся и люминесцирующих в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (200–400 нм) [6–9]. Относительно дешевым источником УФ для возбуждения люминесценции нефтепродуктов являются

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский государственный технический университет.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург.

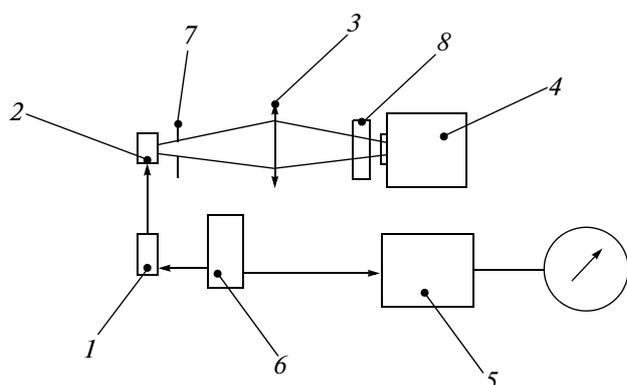


Рис. 1. Структурная схема оптической установки. Описание элементов схемы приведено в тексте.

дуговые водородные и ртутно-кварцевые лампы высокого давления, однако излучение этих источников неселективно, и плотность мощности возбуждения при выделении узкого спектрального диапазона невысока. Для повышения эффективности возбуждения удобно использовать когерентные источники лазерного излучения, однако область ультрафиолета сложна для лазерной генерации. Мощные УФ-лазеры, в которых в качестве активной среды используются газы, такие как аргон, азот или инертные газы [10–12], достаточно дороги и непросты в эксплуатации. Появившиеся в последнее время полупроводниковые источники УФ-излучения маломощны [13]. С другой стороны, тяжелые фракции и мазут состоят из высокомолекулярных и полициклических соединений, асфальтенов и смол (с молекулярной массой от 250 до 1500), порфиринов, люминесценция которых лежит в видимой области спектра ($\lambda > 400$ нм) и легко возбуждается излучением фиолетовой области спектра ($\lambda \cong 400$ нм) [8, 14, 15]. В этой области спектра имеется большое количество эффективных фотоприемников, а стоимость мощного (более 100 мВт) полупроводникового лазерного диода с длиной волны излучения 405 нм не превышает \$10 [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Для анализа загрязнения воды тяжелыми НП была собрана простая оптическая установка для измерения интегральной интенсивности ФЛ, схематически изображенная на рис. 1. В качестве источника возбуждения люминесценции (1) использовали полупроводниковый GaN-лазерный диод $\lambda = 405$ нм, излучение которого возбуждает ФЛ в кювете с анализируемым веществом (2). Излучение образца собирали кварцевой линзой (3) и направляла в кремниевый детектор (4) DET36A производства фирмы Thorlabs, работающий в фо-

тогальваническом режиме с нагрузкой 1 ГОм. Для измерения использована схема синхронного детектирования (синхронный детектор – 5). Излучение лазера модулировали генератором (6). Для того чтобы уменьшить попадание на фотодетектор рассеянного лазерного излучения, с одной стороны, использовали геометрия возбуждения под 90 градусов к оси собирающей линзы с установкой диафрагмы (7), отрезающей свет, рассеянный на боковых стенках кюветы; с другой стороны, перед фотоприемником устанавливали поглощающий УФ-излучение оптический фильтр FEL450 производства фирмы Thorlabs (8) с коэффициентом пропускания на длине волны 405 нм не выше, чем 10^{-4} .

Для оценки минимального уровня измеряемого установкой “полезного” сигнала были проведены тестовые измерения: (1) темнового отклика фотоприемника (ФП), обусловленного шумами измерительного тракта. В дальнейшем сигнал (интегральная интенсивность) измеряли в единицах отношения сигнал/собственный шум фотоприемника; (2) уровня сигнала, обусловленного попадающим на ФП рассеянным лазерным излучением. Исследуемым в данной работе объектом была модельная смесь воды с различными НП, такими как дизельное топливо и трансмиссионное масло ISO Viscosity Grade 320. Модельные смеси НП готовили следующим образом: 5 мл НП вводили в 1 л воды и перемешивали в течение 40 мин. в ультразвуковой ванне. Получившуюся смесь разводили водой до получения необходимой концентрации. Концентрация НП в модельных смесях варьировалась в пределах от 4 до 4000 мг/л. Необходимо отметить, что вода помимо загрязнений, обусловленных присутствием нефтепродуктов, может содержать и другие органические вещества, люминесцирующие при возбуждении лазерным излучением [7], поэтому перед началом работы проводили калибровочные измерения спектров излучения используемой для приготовления смеси и не содержащей нефтепродукты воды. Калибровочные измерения спектров излучения при возбуждении полупроводниковым GaN лазерным диодом ($\lambda = 405$ нм, плотность мощности 100 Вт/см^2) проводили с использованием спектрометра Acton Advanced SP2500A, оснащенного охлаждаемым жидким азотом матричным фотоприемником.

Спектры излучения дистиллированной воды и не содержащей нефтепродукты водопроводной воды приведены на рис. 2. В спектре дистиллированной воды наблюдается полоса R комбинационного рассеяния света (КРС) на валентных колебаниях групп ОН [15], в то же время в спектре водопроводной воды в дополнение к полосе R появляется интенсивная широкая полоса с максимумом в области 530 нм, обусловленная органическими примесями [7]. Чтобы исключить влия-

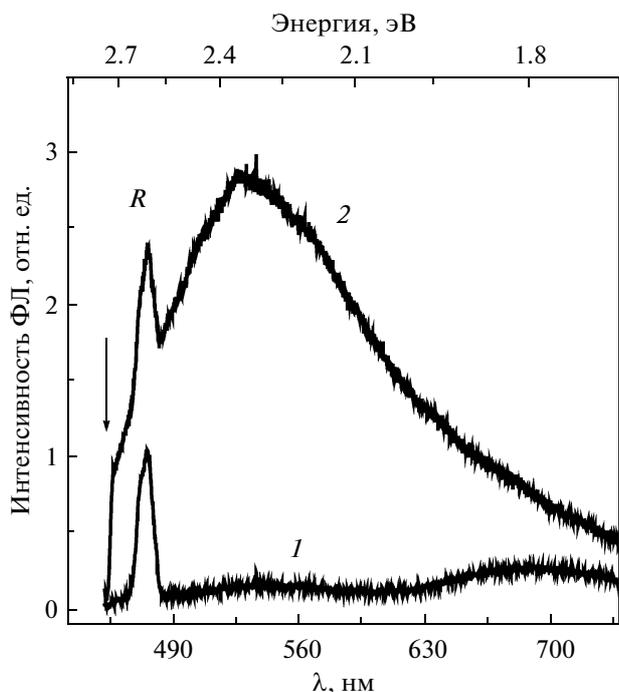


Рис. 2. Спектры излучения дистиллированной (1) и водопроводной (2) воды. Стрелкой обозначен край пропускания оптического фильтра.

ние дополнительных органических примесей на результаты измерений содержания нефтепродуктов, для приготовления модельных растворов использовали дистиллированную воду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед началом работы были измерены спектры ФЛ чистых НП. Приведенные на рис. 3а спектры ФЛ дизельного топлива и масла содержат широкие полосы с положениями максимой 485 и 530 нм соответственно. Сдвиг положения полосы ФЛ масла в длинноволновую область спектра отражает различие в составах исследуемых нефтепродуктов. Действительно, масло состоит из более высокомолекулярных органических соединений, чем дизельное топливо. При перемешивании НП с водой в пропорции 1 : 5 дизельное топливо перемешивается полностью с образованием эмульсии, в то же время доля масла, переходящего в эмульсию, не превышает 20%, остальные 80% масла выделяются в отдельную фазу. Спектры ФЛ получившейся эмульсии дизельного топлива и масла приведены на рис. 3б. Спектр эмульсии, образованной дизельным топливом, практически не отличается от спектра чистого дизельного топлива. С другой стороны, спектр эмульсии, образованной маслом, кардинальным образом изменяется, полоса ФЛ обужа-

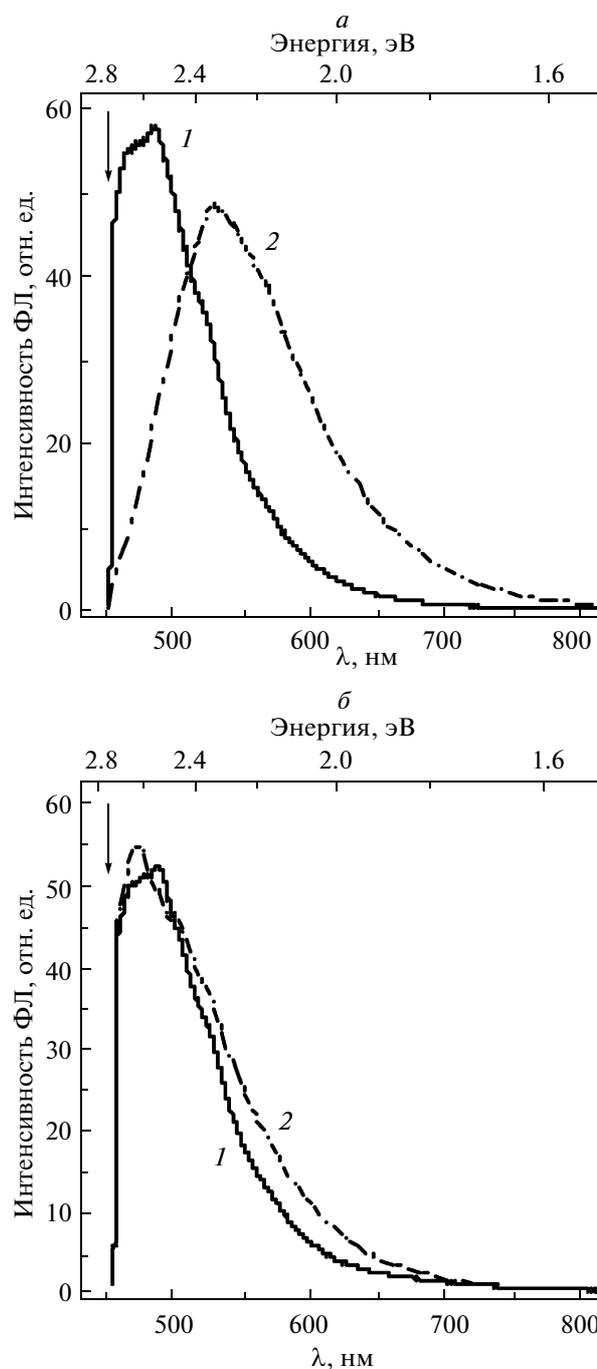


Рис. 3. Спектры ФЛ: а – дизельного топлива (1) и трансмиссионного масла (2); б – эмульсии, образованной дизельным топливом (1) и маслом (2). Стрелками обозначен край пропускания оптического фильтра.

ется и демонстрирует сильный гипсохромный сдвиг (положение максимума смещается от 530 к 470 нм). Такое поведение говорит о том, что либо в образовании эмульсии принимают участия только самые легкие фракции углеводородов, из которых состоит масло, либо при взаимодействии масла с водой происходит не только смешивание,

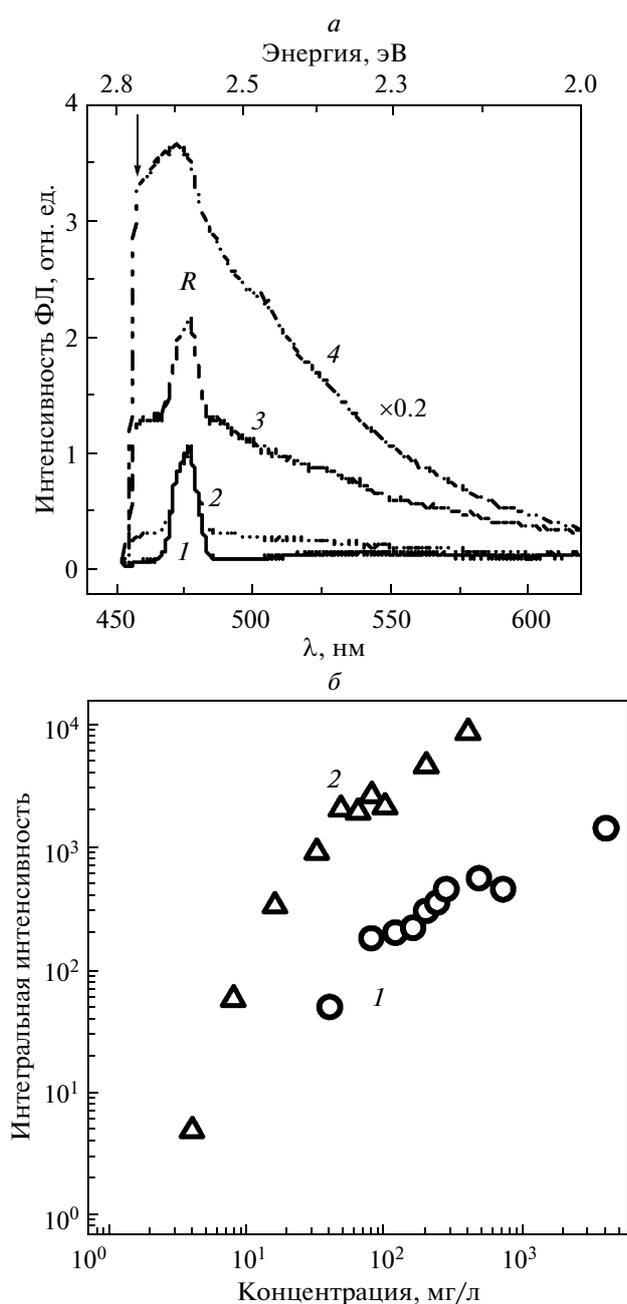


Рис. 4. *a* – спектры ФЛ дизельного топлива в воде, с концентраций (1) 0, (2) 80, (3) 400 мг/л и (4) спектр масла в воде с концентраций 400 мг/л. Стрелкой обозначен край пропускания оптического фильтра. *б* – Зависимости интегральной интенсивности ФЛ от концентрации дизельного топлива (1) и масла (2) в модельной смеси.

но и окисление или гидратация углеводов при взаимодействии с полярными молекулами воды. Детальное выяснение причин гипсохромного сдвига ФЛ масла при его смешивании с водой выходит за рамки данного исследования.

При уменьшении концентрации НП модельной смеси интенсивность его свечения уменьшается, как это видно на рис. 4*a*, где показаны спектры ФЛ модельных смесей, содержащих 400, 80 и 0 мг/л дизельного топлива. В спектрах четко видно два вклада: полоса *R* (КРС воды) и широкая полоса свечения углеводов дизельного топлива. Вклад КРС воды в интегральную интенсивность суммарного свечения составляет 20 и 65% для модельных смесей, содержащих 400 и 80 мг/л дизельного топлива соответственно. Таким образом, видно, что для определения концентрации НП в воде при измерении интегральной интенсивности свечения следует учитывать вклад КРС воды. Необходимо отметить, что, несмотря на схожесть спектров и одинаковую концентрацию НП, интенсивность ФЛ масла в воде в 10 раз превышает интенсивность ФЛ дизельного топлива, как это видно из сравнения кривых 3 и 4 на рис. 4*a*. Высокая интенсивность ФЛ масла отражает содержание в нем большего (чем в дизельном топливе) количества тяжелых углеводородных соединений, ФЛ которых возбуждается излучением с длиной волны 405 нм. Зависимости интегральной интенсивности ФЛ НП от их содержания в модельной смеси приведены на рис. 4*б*. Для исключения вклада КРС воды при построении зависимостей из измеренного сигнала вычитали сигнал, полученный при контрольном измерении кюветы с дистиллированной водой. Для наглядного отображения величин сигнала, изменяющегося на три порядка величины, зависимости построены в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что нам удастся определять содержание дизельного топлива и масла в воде начиная от 4 и 40 мг/л соответственно. Таким образом, как и ожидалось, чувствительность установки растет при увеличении доли тяжелых высокомолекулярных углеводородных соединений в составе НП. Необходимо отметить, что при повышении концентрации НП в смеси интенсивность ФЛ отклоняется от линейного закона. Это отклонение обусловлено фотогальваническим режимом работы фотоприемника и должно учитываться при построении калибровочных зависимостей уровня измеряемого сигнала от концентрации НП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализировано влияние состава нефтепродуктов (дизельного топлива и трансмиссионного масла) на спектр его ФЛ при возбуждении излучением с длиной волны 405 нм. Для измерения уровня загрязнения воды тяжелыми нефтепродуктами реализована не содержащая спектрометра оптическая установка, на основе малогабаритных твердотельных излучателя, оптического фильтра и фотоприемника. Показано, что чувствительность уста-

новки к обнаружению примеси трансмиссионного масла в воде достигает 4 мг/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Банников А.Г., Рустамов А.К., Вакулин А.А. // Охрана природы. М.: Агропромиздат, 1985. 286 с.
2. Гладилевич Д.Б. // Флуориметрический метод контроля содержания нефтепродуктов в водах. М.: РИА Стандарты и качество, 2006. 5 с.
3. Lee K., Neff J. Produced Water – Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. N.Y.: Springer, 2011. 608 p.
4. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа, Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002. 109 с.
5. Плотникова И.Н. Фракционный состав нефти и методы его изучения, Казань: Казанский ун-т, 2012. 30 с.
6. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 592 с.
7. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М.: Мир 1992. 300 с.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.
9. Хатунцева Л.Н., Башилов А.В., Селезнев А.В., Чичаев В.В., Маньшев Д.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 2004. Т. 45. № 5. С. 333.
10. Попов В.К. // УФН. 1985. Т. 147. С. 587.
11. Шуаибов А.К., Шевера В.С. // Укр. физ. журн. 1977. Т. 22. № 1. С. 157.
12. Молчанов А.Г. // УФН. 1972. Т. 106 С. 165.
13. http://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=2814
14. Галкин А.В., Лунин А.Ф., Карякин А.В., Петров С.И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1993. Т. 58. № 1–2. С. 194.
15. Walrafen G.E. Raman and infrared spectral investigations of water structure, in Water: A Comprehensive Treatise. 1972. V. 1 Ed. Franks F. N.Y.: Plenum Press, p. 151.