

## 鉴定环境中污染油品的红外光谱法

乌 钢\* 陈宗良

(中国科学院环境化学研究所)

### 一、前言

为了有效、快速、准确地鉴别环境中污染,油品的来源和种类,本文针对几种不同地区原油和船舶常用机油、燃油,讨论了鉴别这些油品的红外光谱法以及自然风化对油品鉴定的影响.通过鉴定实际溢油验证了方法的可靠性.

### 二、实验

1. 仪器及操作条件: 美国 PE377 型红外分光光度计. 时间常数: AUTO; 狭缝宽度: N; 扫描方式: 5 分钟.

2. 光谱的测定: 用戊烷萃取水中油品,弃去水后用无水硫酸钠干燥. 除去萃取剂,采用普通 NaCl 涂片法测定光谱. 原油涂片厚度约 0.06 毫米,成品油厚度约 0.15 毫米.

### 三、数据处理方法

本方法特点是直接分析未知样品的图谱,以同一张图上各谱带的特定比例来标志油品特征,从而避免了象 Mattson<sup>[1]</sup>、Patricia F. Lynch<sup>[2]</sup>、Mark Ahmadian<sup>[3]</sup> 提出的方法那样将未知样品与众多可能的标准样品逐次比较计算的繁杂程序. 方法如下: 选择 700—1300cm<sup>-1</sup> 之间的 8 条谱带: 720、810、865、965、1030、1070、1170、1300cm<sup>-1</sup> 作为分析谱带(成品油用 740cm<sup>-1</sup> 代替 865cm<sup>-1</sup> 谱带),测出各种已知标准油样红外谱图后,作以下计算:

1. 计算 8 条谱带的吸光度  $A_i$ , 并得吸光

系数:  $a_i = \frac{A_i}{b}$ ,  $b$  为样品厚度.

2. 计算:

$$\frac{A_1}{b} + \frac{A_2}{b} + \dots + \frac{A_8}{b} = \frac{1}{b} \sum_{i=1}^{n=8} A_i$$

3. 计算:

$$a'_i = \frac{1}{n} \left( \frac{1}{b} \sum_{i=1}^{n=8} A_i \right) (n = 8)$$

4. 计算:

$$\frac{a_i}{a'_i} = \frac{A_i/b}{\sum_{i=1}^{n=8} A_i/bn} = \frac{A_i n}{\sum_{i=1}^{n=8} A_i}$$

5. 计算:

$$\lg \frac{a_i}{a'_i} = \lg \frac{A_i n}{\sum_{i=1}^{n=8} A_i} = \lg \frac{A_i}{\sum_{i=1}^{n=8} A_i} + \lg n$$

然后列出 5 中的计算值,计算落在 ±0.050、±0.075、±0.100、±0.250、±0.500 范围内的谱带数目(成品油为 ±0.020、±0.040、±0.060、±0.090、±0.200),得到一组标志油品来源和种类的特征谱带数目,如表 1 所示,借此可用来鉴定油品. 另外,还可作  $\frac{A_i}{A_{720}}$

-波数图( $A_i$  是除 720cm<sup>-1</sup> 以外的其它谱带的吸光度). 实际上,这种图直接地反映了红外谱图上的细微差别. 上述计算均采用基线法. 本方法的理论基础是朗伯-比尔定律. 实验根据是各个油品各谱带的吸收比例彼此

\* 北京大学技术物理系毕业生.

表 1 标准样品特征谱带数目

油 种	样 品	规 定 限 内 谱 带 数 目				
		±0.050	±0.075	±0.100	±0.250	±0.500
原 油	1. 辽河原油	2	2	4	7	8
	2. 华北原油	0	0	1	4	8
	3. 胜利原油	1	2	2	3	7
	4. 大庆原油	0	0	0	2	7
	5. 伊朗原油	2	2	3	6	7
成 品 油	6. 20#重柴油	0	1	1	1	3
	7. 0#轻柴油	0	1	1	2	6
	8. 11#机油	0	1	2	4	6
	9. 14#机油	2	4	5	6	8

有异，且这种差异是恒定的、特征的，其表现是特征谱带数目具有良好的重复性以及

$\frac{A_i}{A_{720}}$ -波数图的特征是恒定的。

四、结果和讨论

1. 不同地区原油的红外谱图

从图 1 可以看出大庆原油在 810—1170  $cm^{-1}$  之间谱带吸收较小，透过率较高，且该区

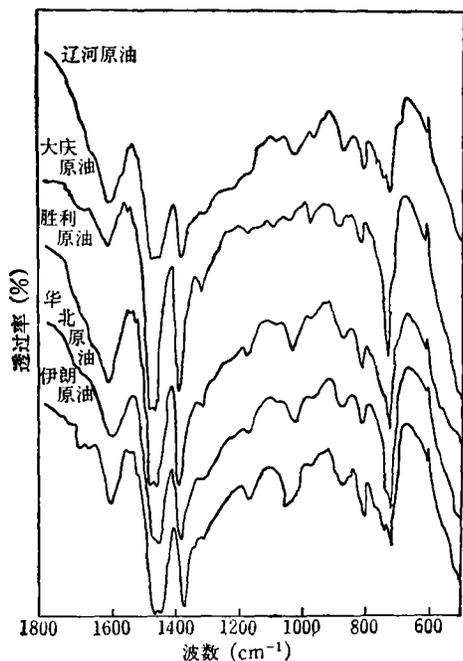


图 1 五种原油的红外谱图比较

域的谱带较为“平整”，吸收值相差不多。其特征是经处理的数据，落在 ±0.050、±0.075、±0.100、±0.250 这四个数值范围内的特征谱带数目都为零，这是其它油品不具有的特征；伊朗原油没有 1070  $cm^{-1}$  谱带也是其特有的；辽河原油 720  $cm^{-1}$  吸收谱带要比其它原油相应谱带弱得多；胜利原油与华北原油有些相似，但胜利原油 1030  $cm^{-1}$  处的吸收谱带较华北原油要强。以上这些特征在  $\frac{A_i}{A_{720}}$ -波数

图(图 2)上可直观地看到。

2. 四种成品油的红外光谱

0# 轻柴油在 720  $cm^{-1}$ —950  $cm^{-1}$  之间有许多其它成品油所没有的特征谱带。例如：

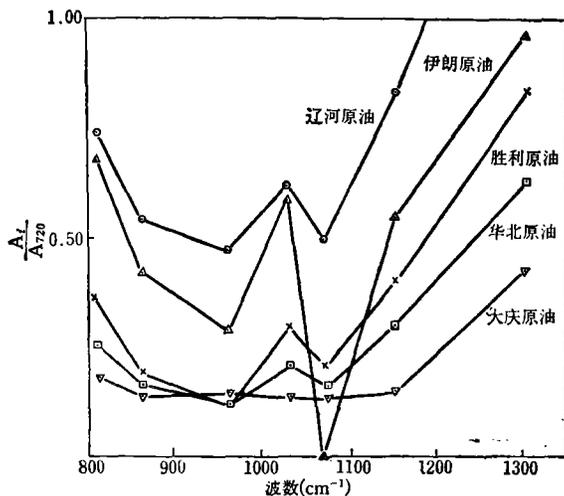


图 2 不同地区原油的  $A_i/A_{720}$ -波数图

770 $\text{cm}^{-1}$ 、780 $\text{cm}^{-1}$ 、790 $\text{cm}^{-1}$ 、830 $\text{cm}^{-1}$ 、850 $\text{cm}^{-1}$ 、920 $\text{cm}^{-1}$  等。尽管 20# 重柴油的特征谱带数目与 0# 轻柴油风化后相似, 11# 机油与 0# 轻柴油在未风化时相似(见风化实验结果), 但从图 3 的红外谱图可知, 相似的原因是为使计算简单没有把 0# 轻柴油的许多谱带选作分析谱带。11# 机油的特点是没有 740 $\text{cm}^{-1}$  的肩峰, 表现在  $\frac{A_i}{A_{720}}$ -波数图上

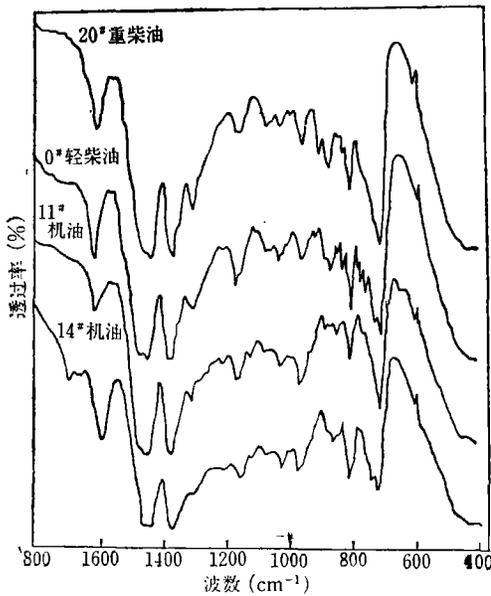


图 3 四种成品油红外谱图比较

是极其特征的。14# 机油的特点是谱带吸收

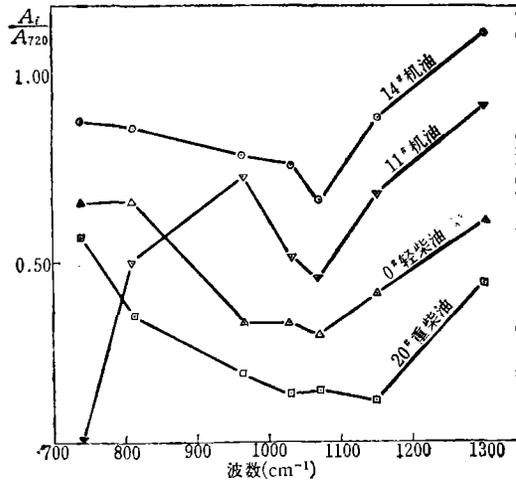


图 4 四种成品油的  $A_i/A_{720}$ -波数图

值在各相应波数比其它油品高, 而  $A_{720}$  较小, 所以其  $\frac{A_i}{A_{720}}$  值不小于 0.5; 20# 重柴油  $A_{720}$  较大, 所以  $\frac{A_i}{A_{720}}$  值均比其它油品低(图 4)。

### 3. 风化实验结果

环境中污染油品往往经过数日自然风化, 使油品呈现新的特征。通过 2 个月的模拟风化实验发现, 有限时间的风化不足以彻底改变各油品的特征, 因为风化的主要作用是蒸发溶解和氧化, 前者在红外谱图上的表现是 770—800 $\text{cm}^{-1}$  的小肩峰消失, 即低碳组份蒸发溶解; 后者在红外谱图上的表现是在

表 2 风化 17 天的原油和 23 天的成品油特征谱带数目

油 科	样 品	规 定 限 内 谱 带 数 目				
		±0.050	±0.075	±0.100	±0.250	±0.500
原 油	1. 辽河原油	1	3	4	7	8
	2. 华北原油	0	1	1	5	8
	3. 胜利原油	2	2	3	4	7
	4. 大庆原油	0	0	0	4	8
	5. 伊朗原油	2	2	4	6	7
成 品 油	6. 20#重柴油	0	0	0	1	3
	7. 0#轻柴油	1	1	1	2	6
	8. 11#机油	1	1	3	3	7
	9. 14#机油	1	4	5	5	8

表 3 几种未知样品鉴定结果

油 种	样 品	规 定 限 内 谱 带 数 目				
		±0.050	±0.075	±0.100	±0.250	±0.500
原 油	4#	1	3	4	6	7
	2#	0	0	0	4	8
	5#	0	1	1	4	8
	大港 1#	0	0	1	5	8
	大港 2#	0	0	1	5	8
成 品 油	1#	1	2	3	3	7
	3#	0	0	1	1	4

1710 $\text{cm}^{-1}$  处出现较强的羰基吸收谱带, 而我们在选择分析谱带时, 没有选这些对风化敏感的谱带, 所以, 大多数油品的特征谱带数目基本未变. 尽管如此, 在鉴定油品时, 应以风化后的特征谱带数目和  $\frac{A_i}{A_{720}}$ -波数图作为鉴别油品的根据. (表 2)

4. 方法的验证:

取 5 种未知风化样 (30 天以上), 及 2 种大港油田附近实际溢油样品进行鉴别. 结果见表 3. 考虑风化效应, 比较特征谱带数目及  $\frac{A_i}{A_{720}}$ -波数图(图 5—图 9)可知: 未知 1# 为 11# 柴油机油, 未知 2# 为大庆原油, 未知 3# 为 20# 重柴油, 未知 4# 为伊朗原油, 未知 5# 为华

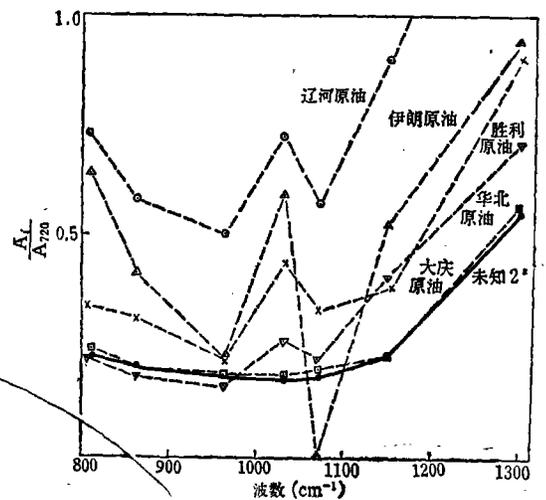


图 6 未知 2# 鉴定结果

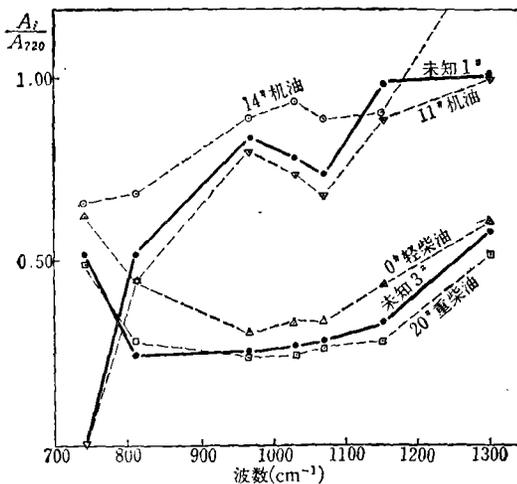


图 5 未知 1#、3# 鉴定结果

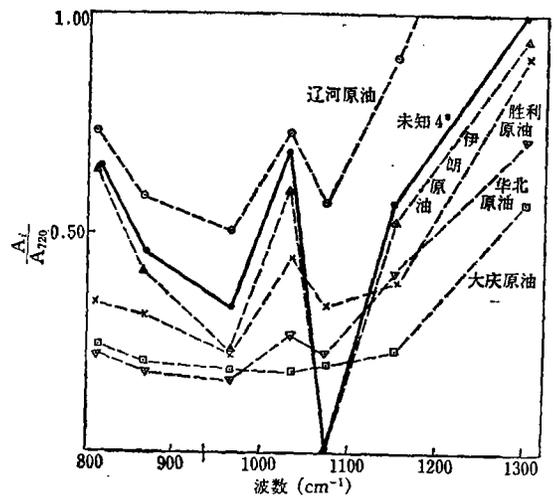


图 7 未知 4# 鉴定结果

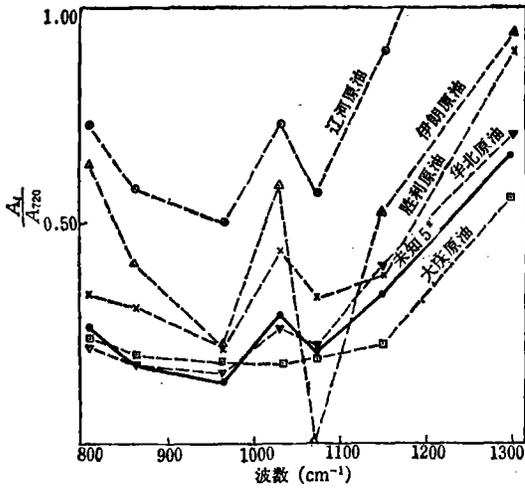


图 8 未知 5# 鉴定结果

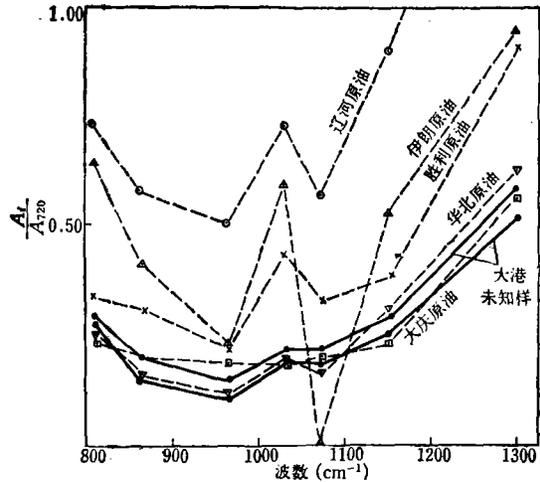


图 9 大港未知样品鉴定结果

北原油,大港油田未知样品均为华北原油。在鉴定中,除图 9 中华北原油标准曲线为风化 8 天结果外,其它图中各标准曲线均采用风化 23 天结果,说明大港未知样品进入环境中约为一周,其它未知样至少风化 23 天以上。

单、快速、可靠。至于讨论以外油品,只要事先有标样,数据处理上选择更多的分析谱带,可望用本方法得到鉴别。计算机的应用将使本方法应用范围更加广泛。

### 五、结束语

### 参 考 文 献

实验证明,本方法对鉴定讨论范围内油品来源和种类是有效的。与其它鉴别油品方法,如气相色谱法、荧光光谱法相比具有简

- [ 1 ] Mattson, J. S., *Anal. Chem.*, 43, 1872 (1971).
- [ 2 ] Patricia F. Lynch, *Environ. Sci. Technol.* 7 (13), 1123 (1973).
- [ 3 ] Mark Ahmadjian, *Environ. Sci. Technol.* 10 (8) 777 (1976).

## 环境信息

### 一种下水污泥消化气发电设备

日本三机工业公司生产的下水污泥消化气发电设备,于 1983 年春天开始运转。设备除了有气体发动机、发电机以外,还有机械浓缩设备、高性能消化槽搅拌装置、发动机的废热回收系统和利用废热的消化槽加热系统等。该设备的处理能力为 3 万立方米/日污水,冬季每天产生的最大消化气量为 2100 立方米,用 240 匹马力的气体发动机来驱动 160 千瓦的发动机,每天可获得 3840 度电。

气率,只需少量的消化槽加热用热量即可。(2) 可有效地回收发动机的废热,即使在冬季,从发动机回收的废热就可满足消化槽加热的需要。(3) 采用新研制的消化槽搅拌装置,使高浓度污泥的消化率很高。(4) 消化槽不产生分离液,消化污泥不经洗涤直接脱水,所以没有液体返回水处理系统,不会产生有害的影响。(5) 采用微型计算机控制各种机器进行最佳操作以及采用消化槽间接加热的方法,因而使运转管理简便易行。

该设备的特点是:(1) 由于投入到消化槽的污泥浓度提高到 5% 左右,故提高了产

(王晶摘译自《产业与环境》1982, 8)