

气相色谱火焰光度 (FPD) 法鉴别海上溢油

张 万 玉

(交通部环境保护办公室)

摘要 FPD 法主要是根据各种油品中所含硫化物“指纹”特征为鉴别指标, 通过大量实验证明, 当遇到多种相类似油品难以鉴别时, 采用 FPD 与 FID 两种检测器相结合的气相色谱鉴别方法, 可大大提高油品鉴别的可靠性。该法优点是: 样品需要量少、分析速度快、“指纹”技术可靠、样品不需预处理等。

随着海上石油作业和航运事业的发展, 油类对海洋环境污染日趋严重。据有关资料报道, 世界每年约有 500—600 万吨石油流入海中, 其中船舶排污约占三分之一。我国近年来渤海、黄海、南海及其沿岸, 由于不断遭到石油污染而引起一系列环境问题。为保护海洋环境, 追踪污染油源, 一些国家重点研究应用气相色谱法鉴别海上溢油品种。美国国家标准方法 (ASTM) 中, 已把用火焰离子/火焰光度检测器来检测的气相色谱法等

定为标准方法。

1981 年, 我们应用气相色谱火焰离子 (FID) 法鉴别海上溢油品种, FID 法主要根据各种油组中正构烷烃“指纹”特征鉴别油种。该法在交通港口得到广泛应用, 收到很好的经济、社会效益。但有时遇到海上几种风化油在 FID 正构烷烃“指纹”特征上很相似 (如图 1 (a)、(b)), 难以鉴别。

考虑到多数油除含有沸点范围较宽的碳

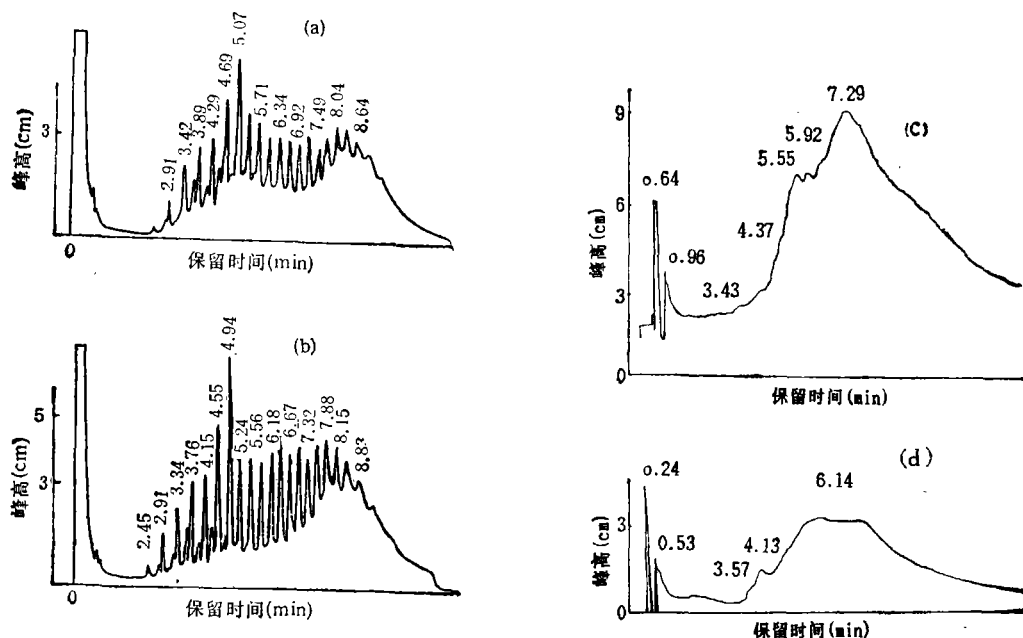


图 1 胜利及任丘原油 FID 及 FPD“指纹”

(a) 胜利原油风化 8 小时后 FID “指纹”

(b) 任丘原油风化 8 小时后 FID “指纹”

(c) 胜利原油 FPD “指纹”

(d) 任丘原油风化 8 小时 FPD “指纹”

氢化合物外,还含有一定量的有机硫化物.气相色谱火焰光度检测器主要检测对象是含硫、磷化合物.我国港口常见的油种有大庆、胜利、任丘、渤海、伊朗等原油及茂名、1000秒燃料油、20[#]、30[#]重柴油、0[#]轻柴油、11[#]、14[#]机油等,我们对上述油种的风化和未风化油进行了大量实验研究工作,FPD法可得到各种油所含硫化物“指纹”特征.当FID法难以鉴别出两种极为相似油种时,可采用FPD法进行鉴别.如风化的胜利原油和任丘原油(见图1(a)和(b))、风化的大庆原油和伊朗原油等FID“指纹”特征很相似.但是它们的FPD“指纹”特征有明显区别.图1中(c)及(d)是胜利原油和任丘原油FPD谱图,足以说明这一点.

气相色谱程序升温在70℃—320℃条件下,对各种油分别获得各自的“指纹”特征图.利用这一技术可将海上污染油与可疑污染源的油FPD“指纹”特征进行对照分析,就能准确地鉴别出污染油来源.把FID和FPD两个检测器配合使用,可提高油品种鉴别的准确性,使气相色谱法鉴别海上溢油成为一个完整、独立的鉴别技术.

一、实验部分

1. 仪器及试剂

使用日本岛津GC-7AG气相色谱仪,带有程序升温仪和FPD及FID等检测器;干燥管:20ml;干燥剂:无水硫酸钠;容量瓶:5、10、20、50ml;注射器:1、5、10、50 μ l.

2. 气相色谱分析条件

色谱柱:不锈钢螺旋形,1m $\times$ ϕ 4mm、2m $\times$ ϕ 4mm;载体:80—100目AW-DMCS Chromsorb G及Chromsorb W;固定液:10%OV-1和10%SE-30;载气:高纯氮(N₂),流速80ml/min;燃烧气:氢气(H₂),流速150ml/min;助燃气:空气,流速400ml/min;程序升温:70℃—320℃升温速

度:16℃/min;汽化温度:280℃;检测温度:300℃;记录纸速10mm/min;进样量:1 μ l—1.5 μ l.

3. 样品处理

(1)对于原油、1000秒燃料油等含沥青质油的处理,取海上污染油样和可疑污染油样1—2g,置于10ml离心管中,加入5ml正戊烷.用玻璃棒搅拌使油溶解,离心分离10min(4000r/min),取上层液10ml于称量瓶中,放在50℃水浴上蒸30min,除掉溶剂获得油样.准确称取0.2g油样于10ml容量瓶中,用正己烷稀释至刻度待分析.

(2)对于船用燃料油、机油等不含沥青质油的处理,如果从海上取的浮油或船舶机舱污油,可从样品上层取其20—30ml,加入10ml正己烷溶剂萃取,萃取液通过装有2—3cm无水硫酸钠柱子进行干燥,再将萃取液在70℃水浴上蒸发30min,除去溶剂及油中轻组份.再从所得油样中准确称取0.2g置于10ml容量瓶中,用正己烷稀释至刻度待分析.作为可疑污染源的燃料油、机油不含水份的油可直接取样分析.

二、油样分析与鉴别

1. 对港口常见油种的鉴别

采用GC-7AG气相色谱仪,带有火焰光度检测器(FPD)及氢火焰离子检测器(FID)等.FPD检测器用394nm选择性滤光片,按上述选择的最佳条件,可以得到各种油含硫碳氢化合物不同保留时间的FPD色谱峰形.可根据FPD“指纹”差异鉴别油种.对大庆、胜利、任丘、渤海、伊朗原油及茂名、1000秒燃料油,20[#]重柴油等未风化和风化样品进行测定,分别描绘出它们的FPD“指纹”特征图.

(1)当用FID法难以鉴别两种以上海上污染油品种时,可采用FPD法.如风化后的胜利原油和任丘原油的气相色谱FID“指纹”图很相似,它们的油组分中正构烷烃C₁₃

峰高于其它 C_n 峰。但是这两种油含硫碳氢化合物的 FPD “指纹”特征谱图大不相同,胜利原油 FPD 包峰峰形比任丘原油 FPD 包峰峰形大很多(见图 1)。

(2) 大庆原油和伊朗原油的 FID “指纹”图有些类似,它们都是低沸点正构烷烃组份多, C_{47} 峰高于其它组分峰,而它们的 FPD “指纹”图有显著差别,伊朗原油 FPD 峰形很突出。

(3) 渤海原油 FPD “指纹”图与大庆、任丘原油 FPD “指纹”图相类似,但它们 FID “指纹”图之间却有明显区别。渤海原油碳氢化合物正构烷烃组份不清晰,很容易与其它油种区别开。

(4) 大庆原油和胜利原油;茂名 1000 秒燃料油与 20# 重柴油之间的 FID “指纹”图及 FPD “指纹”图均有明显不同。这几种油采用其中一种方法鉴别即可。

在鉴别污染油之前,首先根据情况确定方法,有时只采用一种 (FID 或 FPD) 方法即可,当遇到两种以上可疑污染油色谱 “指纹”特征与溢油样品色谱 “指纹”特征相似,难以鉴别时,可将两种方法结合起来,就能快速、准确地鉴别海上溢油品种。

2. 风化时间对各种油色谱 “指纹”特征的影响

图 2 (a)、(b)、(c) 分别为胜利原油未风化、风化 8 小时,风化 4 天的色谱 FPD “指纹”图(柱子: $2\text{ m} \times \phi 4\text{ mm}$ 10% OV-1)。从图 2 看出,风化使油中所含低沸点含硫碳氢化合物组分发生变化。图 2 (b)、(c) 中油组分低沸点含硫碳氢化合物的 FPD “指纹”比 (a) 图 FPD “指纹”明显降低。风化时间越长油品中含硫碳氢化合物损失越多。大量实验表明风化时间对各种油所含硫化物色谱 FPD “指纹”特征有一定影响。

3. 色谱柱长和固定液对硫化物测定效果的影响。

大量实验表明,在同一色谱分析条件下,

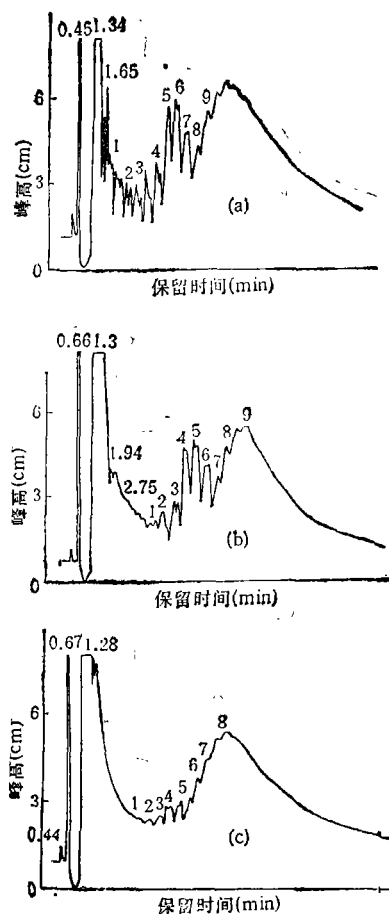


图 2 胜利原油 FPD “指纹”

(a) 未风化:

1—1.95, 2—2.31, 3—2.7, 4—3.4, 5—3.77, 6—4.05, 7—4.52, 8—4.84, 9—5.15, 10—5.5, 11—6.07

(b) 风化 8 小时后:

1—3.19, 2—3.6, 3—4, 4—4.4, 5—4.72, 6—5.1, 7—5.55, 8—5.89, 9—6.52

(c) 风化 4 天后:

1—3.08, 2—3.44, 3—3.81, 4—4.13, 5—4.59, 6—4.93, 7—5.24, 8—6.29

使用 1 m 和 2 m 柱子对各种油所描绘出的 FPD “指纹”特征图基本一致。可见,色谱柱长在一定范围内,对各种油中所含硫化物的测定基本没有影响;使用不同固定液 10% SE-30 和 10% OV-1 涂渍的色谱柱分别对各种油描绘出 FPD “指纹”,而两种固定液分别对同一种油所描绘出 FPD “指纹”却有着明显差别。结果表明,固定液 10% OV-1

比 10% SE-30 对油品中所含硫化物分辨能力强。

三、海上污染油鉴别案例

1. 天津港监于 1984 年 10 月 30 日在油码头附近海面发现大面积污染,立即取样.同时从可疑排污船“AL MUBARAKIAL”号机舱取燃料油.两个油样经处理后用气相色谱 FPD 检测器描绘出“指纹”,如图 3(a)和(b). 根据 FPD “指纹”特征判断出海上污染油来源于停泊在港的“AL MUBARAKIAL”轮溢出的燃料油。

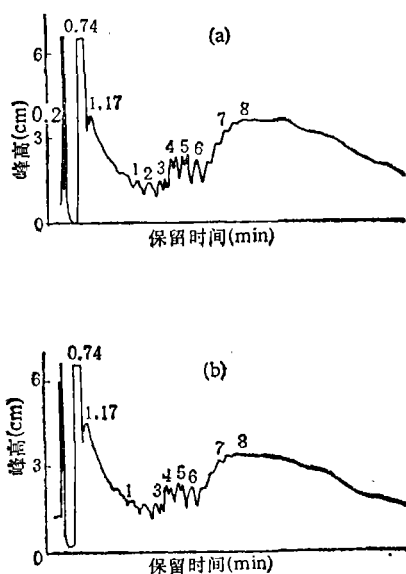


图3 海上污染油和“AL MUBARAKIAL”号燃料油 FPD “指纹”比较
(a) 海上污染油; (b) 燃料油

1—2.68, 2—3.08, 3—3.52, 4—3.89,
5—4.27, 6—4.79, 7—5.45, 8—6.29

2. 1984 年 12 月 9 日,在天津港 9 号码头附近发现有浮流油带,港监巡查人员当即采集污染油样,并认为停泊在溢油事故附近的巴拿马籍“爱媛轮”有可能溢油,决定从该船机舱污水中取出抽样,作为可疑污染源,用

气相色谱 FPD 检测器分析.根据 FPD “指纹”特征判断结果,海上污染油确实来源于“爱媛轮”机舱排水。

多起海上污染油案例鉴别证实,用气相色谱火焰光度 FPD 法鉴别海上溢油是一种准确可靠的方法.在鉴别污染油之前,首先根据污染环境现状和可疑排污油对象,确定使用 FPD 或 FID 法。

四、结果与讨论

1. 对于多数油种来说,每种油之间 FPD “指纹”图都有明显的差别.如大庆原油和伊朗原油、胜利原油与任丘原油等用 FPD 法均可迅速鉴别出来.当遇到多种极为相似油种难以鉴别时,可将 FPD 法和 FID 法结合使用,能提高鉴别的准确性。

2. 各种油中低沸点含硫碳氢化合物随着风化时间的增加而减少。

3. 色谱柱长在一定范围内对各种油鉴别基本无影响.不同固定液对各种油鉴别效果有一定影响.在相同的气相色谱分析条件下,10% OV-1 比 10% SE-30 分离效果好.但是 10% VO-1 加热到 300℃ 时,固定液会流失。

4. 气相色谱 FPD 检测器灵敏度高,必须严格控制操作条件,选择最佳的 O_2/H_2 和最佳流速.为防止检测室积水,检测温度必须控制在 120℃ 以上。

参 考 文 献

- [1] Adlard, E. R., *Nature-Physical Science*, **223** (39), 83 (1971).
- [2] Tergusou, D. A., Luke, L.A., *Chromatographia*, **4**, 197(1979).
- [3] [日]歌代慎吉,海上保安大学校研究报告,**21**(1),13 (1965).
- [4] 张万玉,交通环保,**2**,6(1982).

(收稿日期: 1989 年 2 月 13 日)