

基于红外光谱与气相色谱耦合的海上溢油鉴别技术

于卓玉¹, 裴伟¹, 朱永英², 王鹏乾³

(1.大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116023; 2.大连海洋大学 海洋与土木工程学院, 辽宁 大连 116023; 3.大连海事大学 信息科学技术学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要:随着海洋运输业和海洋资源开采事业的蓬勃发展,海上石油平台非法排污、船舶碰撞以及事故泄漏等突发性溢油事件频繁发生,造成了严重的海洋环境污染和资源浪费。面对日益增大的海上溢油风险,如何通过有效的溢油监测手段及早地发现油污、确定污染范围、查找污染源、预测溢油漂移趋势并及时采取各种有效措施对溢油污染加以控制,减小溢油造成的经济损失和环境危害,是海洋环境科学关注的焦点和热点问题。本文研究多元油指纹的耦合方法,探寻多元油指纹的内在耦合规律,将傅里叶红外光谱与气相色谱相耦合,建立红外光谱与气相色谱油指纹耦合模型,快速准确地确定溢油品种及其来源,实验结果表明,该模型可以准确地区分 0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油以及 120#燃料油,其 *RSD* 分别为 0.92%、2.68%、1.73%、0.33%、0.61%,每种油样对应的耦合曲线具有唯一性和准确性。可以为修复受损的海洋生态环境及发展海洋突发事件研究的理论体系提供技术支持,为我国海洋防灾减灾和维护国家海洋权益提供科学依据。

关键词:油指纹鉴别; 傅里叶红外光谱; 气相色谱离子色谱; 风化; 正构烷烃

中图分类号:X132;X55 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2020)06-0926-06

Research of identification method for the oil spills based on ATR-FTIR and GC-FID

YU Zhuo-yu¹, PEI Wei¹, ZHU Yong-ying², WANG Peng-qian³

(1.College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116023, China; 2.College of Ocean and Civil Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 3.College of Information Science and Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116023, China)

Abstract: With the rapid development of marine transportation and resource exploitation, oil spill incidents occur frequently. How to early detect oil pollution, determine the pollution scope, find the pollution source, predict the trend of oil spill drift and take effective measures to control it through valid monitoring means becomes the focus and hot issue of marine environmental science. In this paper, the coupling method of multiple oil fingerprints is studied, the internal coupling rule of multiple oil fingerprints is explored, and the Fourier infrared spectroscopy is coupled with gas chromatography, so as to establish the oil fingerprint coupling model of infrared spectroscopy and gas chromatography, and to identify the type and source of oil spill more quickly and accurately. The results show that this model can accurately identify 0# diesel oil, -35# diesel oil, Daqing crude oil, Inner Mongolia crude oil and 120# fuel oil. The relative standard deviations (*RSD*, usually used to indicate the accuracy of test results) are 0.92%, 2.68%, 1.73%, 0.33% and 0.61%, respectively. The coupling curve of each oil sample is unique and accurate. So it can provide technical supports for repairing the damaged marine ecological environment and developing the theoretical system of marine emergency research,

收稿日期:2019-11-27, 修订日期:2020-02-05

基金项目:国家自然科学基金(1001158, 61272369, 61370070); 辽宁省自然科学基金(2014025003); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2012270); 大连市科技创新基金(2018J12GX043); 辽宁省重点研发计划

作者简介:于卓玉(1993—),女,辽宁大连人,硕士,主要研究方向为环境监测与评价, E-mail: 695450899@qq.com

通讯作者:裴伟(1977—),男,博士,副教授,主要研究领域为人工智能、图像处理及模式识别, E-mail: peiwei@dlmu.edu.cn

as well as scientific evidences for China's marine disaster prevention and reduction and safeguarding national maritime rights and interests.

Key words: oil fingerprint identification; fourier infrared spectroscopy; gas flame ion chromatography; weathering; *N*-alkanes

伴随经济和海上交通的迅速发展,海上石油勘探、开发等技术的不断更新,石油泄漏的风险逐年增加。溢油污染不仅会导致大量海鸟和鱼类死亡,同时会影响清理人员的身体健康及当地渔业、旅游业的经济发展。海上溢油会受到风化、光氧化、乳化和波浪破碎等影响,致使短期内事故取证十分困难。因此,快速、准确地确定溢油污染源,查找肇事者,并采取有效应急处置措施,对减少溢油污染损失起到了至关重要的作用。

目前,鉴别溢油源的主要途径为指纹分析^[1]。从早期的物理法(黏度、重量等)到现在的数字化鉴别法,现代化学指纹分析方法在过去的30年里不断发展^[2-11]。满庆祥等人研究发现,可以通过原油与燃料油馏点的差异性对二者进行鉴别^[5]。Marshall等人通过气相色谱、总离子色谱以及烷烃的提取离子谱分析5种柴油样品,结合皮尔逊积矩相关系数(PPMCC)和主成分分析法(PCA),可准确区分不同型号的柴油^[6]。Ren等利用衰减全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR),对不同品种沥青的特征官能团进行了鉴定和定量分析,使用主成分分析(PCA)结合线性判别分析(LDA)对所有ATR-FTIR吸收光谱数据进行建模,其准确率为96.2%^[8]。

在这些技术中,气相火焰离子色谱(GC-FID)测量精度高,但具有成本高、鉴别周期长等缺点,傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)检测速度快、成本低,但无法精确鉴别。因此,本文探寻气相色谱与红外光谱间的内在联系,研究5种油样油指纹的耦合规律,建立了一种仅通过红外光谱即可精准鉴别溢油源油指纹的耦合模型。实验结果表明,该模型精度较高,可为应对海洋突发事件及修复受损的海洋生态环境提供技术支持,为我国海洋防灾减灾和维护国家海洋权益提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验样品

0#柴油、-35#柴油、内蒙古原油、大庆原

油、120#燃料油和大连市星海广场近岸海水。

选择依据:0#柴油跟120#燃料油为船舶油;-35#柴油则是石油工业中多种作业都会大量使用的柴油机的燃料;大庆原油跟内蒙古原油大多通过海上管路运输输送到需求地。

1.2 试验方法^[12]

取450 mL海水于烧杯中,加入30 g油样,放在楼顶的向阳通风处,并于风化的第1、3、5、7、10、15、21、25、30、40 d取样。

GC-FID:取0.2 g待测样品放入离心管中,加入10 mL己烷溶解。取200 μ L溶解样品加入层析柱中(少量脱脂棉;柱层析硅胶3 g,150 $^{\circ}$ C,12 h;无水硫酸钠0.5 cm,400 $^{\circ}$ C,4 h,干法填柱),用15 mL正己烷分3次淋洗分离烷烃。将分离好的烷烃先用旋转蒸发仪旋蒸至1~2 mL,再用氮吹仪吹至1 mL即可上机测量。

ATR-FTIR:取适量样品放在ATR晶体上,旋转探针,直接测量。将数据进行基线校正并进行归一化处理,消除不同样品之间重量差异。

1.3 仪器条件

气相条件:初始温度为50 $^{\circ}$ C,保持2 min,以6 $^{\circ}$ C/min升至300 $^{\circ}$ C,保持17 min;进样口温度为290 $^{\circ}$ C;FID检测器温度为300 $^{\circ}$ C;气化室温度为280 $^{\circ}$ C;空气压力145 KPa;进样方式不分流;进样量为1 μ L;氢气流量为35 mL/min;空气流量为350 mL/min。

红外条件:扫描16次;分辨率为4 /cm。

1.4 技术路线

①选取红外光谱中5种油样共同随时间变化的吸收峰,建立红外光谱吸光度 y^* 与时间 x 的耦合关系。

②计算气相色谱中中链烷烃占总正构烷烃的浓度,建立该浓度 z^* 、红外光谱指纹区的吸光度 y 与时间 x 的耦合关系。

③当发现溢油痕迹时,通过对该处溢油的红外检测,得到 y^* 与 y ,根据 y^* 计算 x 值,再根据 x 、 y 计算 z^* 值,从而确定该溢油源的油种。

2 结果与讨论

2.1 估算溢油风化时间

PAHs 是原油及其加工产物中的重要组成部分,不同油品中的 PAHs 含量及种类各不相同,其风化损失也会随着时间的变化呈波动性增加^[13]。程海鸥等人对船舶燃料油、重质燃料油以及原料油进行为期 30 d 的风化实验,得出油

品中多环芳烃的风化速度主要与组分的分子量及苯环个数有关^[14],该研究结果与 Wang 等人对其他油样的风化研究结果较为一致^[15-17]。红外光谱波数 1600/cm、1500/cm、1300/cm 处为苯骨架震动峰,可通过该处吸光度的变化间接得出芳香烃的变化趋势。本研究中 5 种油样在红外光谱 1600/cm 处的吸光度变化较为明显(图 1),因此以该处吸光度作为衡量溢油风化时间的指标。

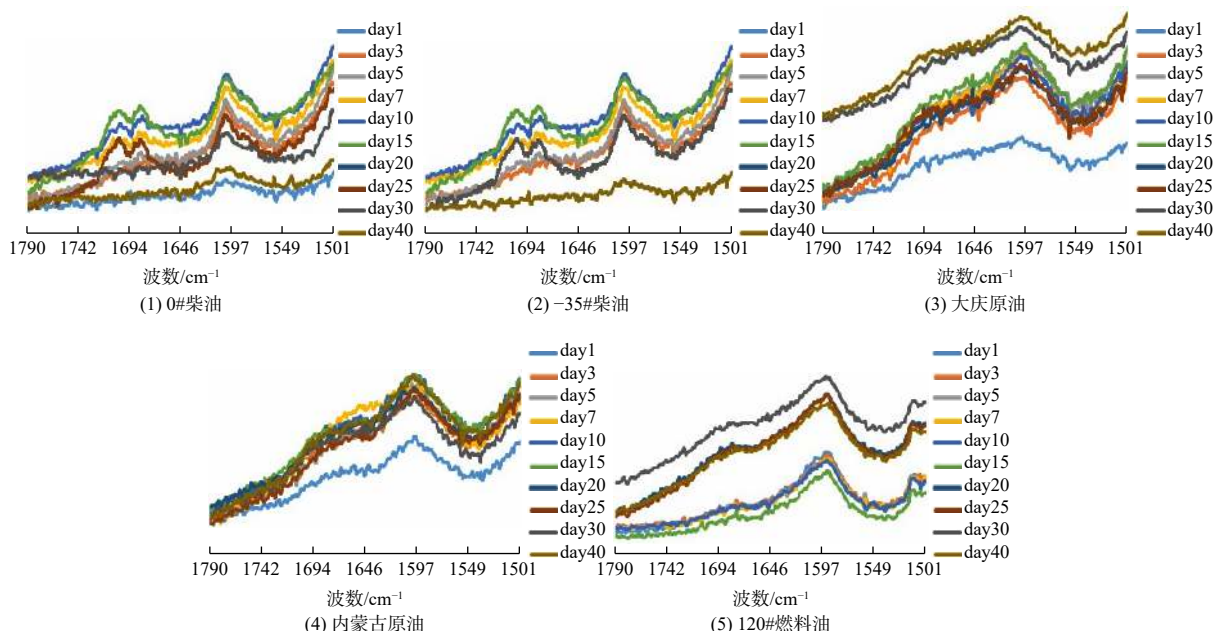


图 1 5 种油品在红外光谱波数 1600/cm 处的吸光度

Fig. 1 The absorbance graph and trend line at 1600/cm of five oil

以油品在 1600/cm 处的吸光度为研究对象,建立不同油品在 1600/cm 处吸光度与时间的变化曲线(图 2)。可以看出在蒸发、光氧化等作用下,随着风化时间增加,正构烷烃在油样中的含量逐渐降低,由于芳香族化合物稳定性较好,其损失量要少于正构烷烃损失量,因此随着风化程度加深,芳香族化合物在油样中的质量分数逐渐变大。0#柴油与-35#柴油的变化曲线相似,呈抛物线的变化趋势,0#柴油在第 15 d 时,吸光度达到最大,-35#柴油则是在第 20 d 时吸光度达到最大,随后数值逐渐降低,其原因可能是由于微生物降解作用导致 0#柴油与-35#柴油样品中芳香烃含量降低。大庆原油、内蒙古原油以及 120#燃料油曲线变化相似,均呈上升趋势,该趋势与程海鸥的研究结论基本相同^[14]。中期平缓

的原因可能跟海水与油层的接触面有关,在风化的第 5 ~ 15 d,海水层与油层之间有结冰现象,减少了油层与海水面的接触,风化速度缓慢。

现将红外 1600/cm 处的吸光度与时间进行耦合,其结果如下:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= 0.03673 \exp\{-(x-9.8)/5.573\}^2 + 0.06396 \\
 &\exp\{-(x-28.73)/31.58\}^2, R^2=0.9515 \\
 y_2 &= 0.06685 \exp\{-(x-13.11)/13\}^2 + 0.05525 \\
 &\exp\{-(x-43.31)/27.06\}^2, R^2=0.9584 \\
 y_3 &= 0.0806 \exp\{-(x-38.28)/31.52\}^2 + 0.04443 \\
 &\exp\{-(x-7.029)/12.67\}^2, R^2=0.9110 \\
 y_4 &= 0.09017 \exp\{-(x-39.88)/25.63\}^2 + 0.05605 \\
 &\exp\{-(x-7.22)/12.45\}^2, R^2=0.95476 \\
 y_5 &= 0.1304 \exp\{-(x-33.63)/27.52\}^2 + 0.03785 \\
 &\exp\{-(x-0.7797)/7.39\}^2, R^2=0.9925
 \end{aligned}$$

y_1 、 y_2 、 y_3 、 y_4 、 y_5 分别为 0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油和 120#燃料油的变化趋势线。

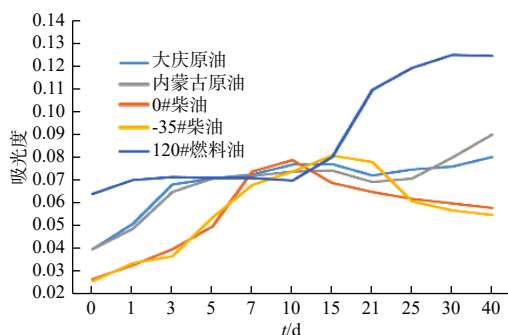


图2 5种油品在红外光谱波数 1600/cm 处的吸光度随时间变化曲线

Fig. 2 The absorbance graph and trend line at 1600/cm of five oils in the different stage of wreathing

2.2 气相色谱、红外光谱和风化时间三者耦合关系

红外光谱中 1300/cm 下区域为指纹区, 5 种油均在 720/cm 处有吸收峰, 对应着 $(CH_2)_n$ 面内摇摆震动, 其强度取决于相连的 CH_2 个数, 并随相连的 CH_2 个数增加而加强^[12]。在整个风化过程, 5 种油品红外光谱 720/cm 处的吸光度值与时间呈正相关性, 随风化时间呈现增强趋势。

综合 5 种油品的优势烃范围、各碳数正构烷烃变化趋势等因素, 选取 $n-C_{19}$ — $n-C_{25}$ 的浓度占总正构烷烃浓度的比值作为研究对象, 其浓度变化与时间呈正相关关系, 其原因为正构烷烃的风化作用与其分子质量有关, 低链烷很容易被风化, 浓度呈递减状态; 中高链烷烃则比较稳定, 浓度几乎不变^[11]。在整个风化过程中, 低链碳的浓度逐渐变低, 总正构烷烃的浓度也因蒸发、溶解等作用逐渐变低, 中链碳的稳定性导致其浓度占总正构烷烃浓度的比值逐渐升高, 这不仅与红外 720/cm 处吸光度的变化趋势相吻合, 也把气相色谱跟红外光谱联系在一起。

将红外光谱 720/cm 处的吸光度和气相色谱中 $n-C_{19}$ — $n-C_{25}$ 的浓度占全部正构烷烃浓度的比值与时间耦合。图 3 分别是 0#、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油、120#燃料油的耦合关系图, 耦合关系式如下:

$$Z1 = 2.738 - 0.02368x - 162.3y + 1.135xy - 3402y^2 - 12.7xy^2 - 2.285e+04y^3, R^2 = 0.9636$$

$$Z2 = -1.688 - 0.05394x + 119.6y + 2.123xy - 2636y^2 - 20.84xy^2 + 1.88e+04y^3, R^2 = 0.9659$$

$$Z3 = -1.711 - 0.0275x + 72.31y - 9.86e-05x^2 + 0.475xy - 606.4y^2, R^2 = 0.9758$$

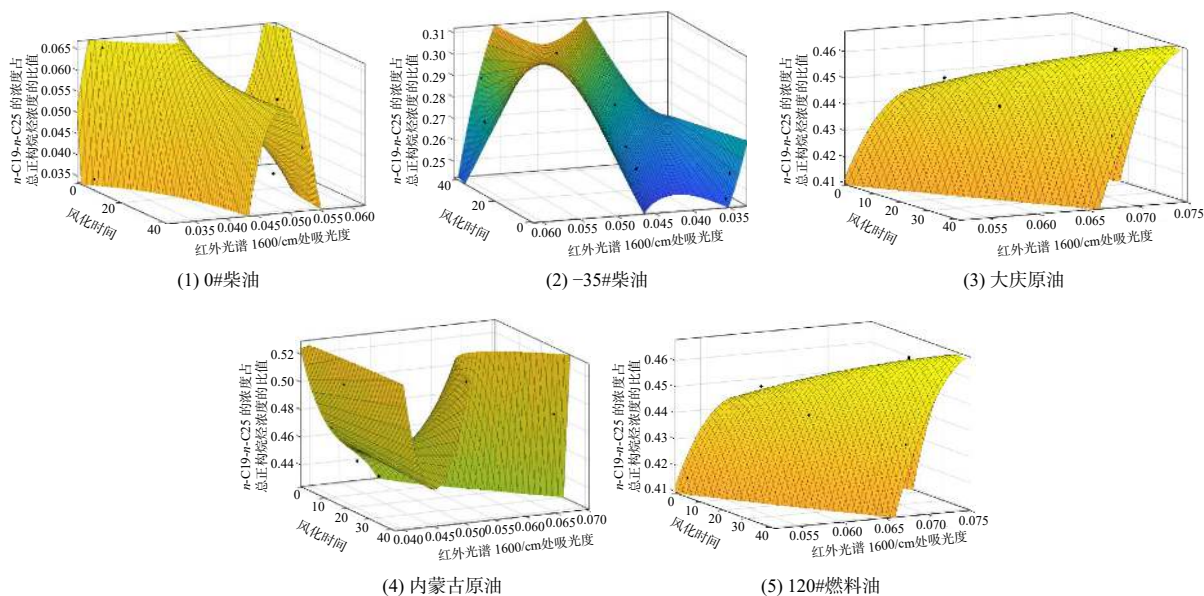


图3 5种油品的气相色谱和 ATR 红外光谱关系耦合图

Fig. 3 Relation coupling of gas chromatography and IR spectra of five oil

$$Z4=0.3093+0.007089x+1.956y-7.965e-05x^2-0.04023xy-11.99y^2, R^2=0.9711$$

$$Z5=8.884+0.0976x-530.8y-4.448xy+1.12e+04y^2+50.61xy^2-7.93e+04y^3, R^2=0.9405$$

其中: Z1、Z2、Z3、Z4、Z5 分别为 0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油和 120#燃料油中 $n-C_{19}$ — $n-C_{25}$ 占总正构烷烃的浓度比值; x 为风化时间; y 为 0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油和 120#燃料油在红外光谱 720/cm 处的吸光度值。

2.3 实验验证

上文使用的风化第 0、1、3、5、7、10、21、25、30、40 d 实验数据对红外光谱、气相色谱与时间三者进行耦合, 为了验证耦合关系准确性, 取风化第 15 d 的数据进行检验。根据耦合关系计算风化第 15 d 0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油和 120#燃料油中 $n-C_{19}$ — $n-C_{25}$ 浓度占总正构烷烃浓度比值, 为了确定不同油种耦合关系的唯一性, 本文还计算了同一组数据在不同耦合关系下的浓度比值, 结果如表 1 所示。

表 1 验证结果对比
Tab.1 Comparison of validation results

油品		5种油品气相色谱和红外光谱关系耦合曲线				
		0#柴油(Z1)	-35#柴油(Z2)	大庆原油(Z3)	内蒙古原油(Z4)	120#燃料油(Z5)
0#柴油	测量值	0.2655				
	计算值	0.2690	0.0651	0.3150	0.3974	0.4516
	RSD/(%)	0.92	59.48	12.06	28.14	36.70
-35#柴油	测量值	0.03833				
	计算值	0.3040	0.0369	0.2536	0.4515	0.3802
	RSD/(%)	109.75	2.68	104.28	119.28	115.51
大庆原油	测量值	0.4121				
	计算值	0.0357	0.2063	0.4021	0.4412	-0.7727
	RSD/(%)	118.87	47.06	1.73	4.82	-464.66
内蒙古原油	测量值	0.4338				
	计算值	0.1404	0.1363	0.3957	0.4336	-0.3834
	RSD/(%)	72.26	73.80	6.50	0.33	2293.25
120#燃料油	测量值	0.5096				
	计算值	0.2325	0.0448	-0.2866	0.4625	0.5052
	RSD/(%)	52.81	118.56	504.93	6.85	0.61

如表 1, 5 种油品对应气相色谱和红外光谱关系耦合曲线的 RSD 分别为 0.92%、2.68%、1.73%、0.33%、0.61%, 计算值与实际测量值无显著差异, 说明该耦合关系精确度较高; 除此之外, 5 种油品与其他耦合关系式计算所得浓度比值与测量值具有显著差异性, 其 RSD 均大于 5%,

最大值为 2293.25%, 说明每种油品对应的耦合关系具有唯一性。综上, 本文所提出的指纹鉴别模型可以准确地提供溢油源的信息。

3 结 论

(1) 本文提出一种新的快速鉴别油指纹的方

法,将红外光谱与气相色谱相耦合,建立多元油指纹鉴别模型。

(2)0#柴油、-35#柴油、大庆原油、内蒙古原油和120#燃料油各自对应耦合曲线的RSD分别为0.92%、2.68%、1.73%、0.33%和0.61%,每种油样对应的耦合曲线具有唯一性和准确性。

(3)傅里叶红外光谱测量时间短,操作简单,可以快速监测海上油污,提供溢油源信息,为我国海洋防灾减灾和维护国家海洋权益提供科学依据。

(4)海上溢油风化是个非常复杂的过程,包含物理风化、化学风化和生物降解等过程,本文探究了物理指纹和化学指纹的相关联系,之后会进一步对温度及生物降解进行逐个探究。

参考文献:

- [1] 张春昌. 论溢油鉴定在海事行政执法中的法律适用[J]. 交通环保, 2001, 22(6): 15-17, 23.
- [2] WAN Z, CHEN J H. Human errors are behind most oil-tanker spills[J]. *Nature*, 2018, 560(7717): 161-163.
- [3] VIDMAR P, PERKOVIĆ M. Safety assessment of crude oil tankers[J]. *Safety Science*, 2018, 105: 178-191.
- [4] 刘晓星, 魏其功, 王思童, 等. 油品荧光特性的Logistic回归分析鉴别海上溢油的研究[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(5): 760-764, 773.
- [5] 满庆祥, 徐宏伟, 张颖焱. 进口残渣燃料油真伪性快速鉴别方法研究[J]. 化学分析计量, 2011, 20(3): 89-90.
- [6] MARSHALL L J, MCILROY J W, MCGUFFIN V L, et al. Association and discrimination of diesel fuels using chemometric procedures[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(8): 2049-2057.
- [7] 何素萍, 张德兵, 王峰. 应用红外分光光度法进行油品鉴别初探[J]. 长江工程职业技术学院学报, 2012, 29(2): 37-38, 75.
- [8] REN R B, HAN K C, ZHAO P H, et al. Identification of asphalt fingerprints based on ATR-FTIR spectroscopy and principal component-linear discriminant analysis[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 198: 662-668.
- [9] JUAHIR H, ISMAIL Z, MOHAMED S B, et al. Improving oil classification quality from oil spill fingerprint beyond six sigma approach[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 120(1/2): 322-332.
- [10] 李艳菊, 马启敏, 任建新. 多维标度法在海洋油指纹鉴别中的应用[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(4): 609-614.
- [11] 孙培艳, 曹丽歆, 李梅, 等. 渤海原油的蒸发风化对油指纹的影响[J]. 海洋科学, 2009, 33(2): 22-26.
- [12] 旃秋霞. ATR-FTIR结合GC-FID快速识别油指纹技术研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.
- [13] 曹磊, 韩彬, 郑立, 等. 短期风化条件下渤海中部原油中PAHs风化规律研究[J]. 海洋环境科学, 2011, 30(3): 349-354.
- [14] 程海鸥. 海面溢油风化与鉴定技术研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [15] WANG Z D, FINGAS M, SIGOUIN L. Using multiple criteria for fingerprinting unknown oil samples having very similar chemical composition[J]. *Environmental Forensics*, 2002, 3(3/4): 251-262.
- [16] WANG Z D, FINGAS M, PAGE D S. Oil spill identification[J]. *Journal of Chromatography A*, 1999, 843(1/2): 369-411.
- [17] WANG Z D, FINGAS M, SIGOUIN L. Characterization and source identification of an unknown spilled oil using fingerprinting techniques by GC-MS and GC-FID[J]. *LC-GC The Magazine of Separation Science*, 2000, 18: 1058-1067.