

УДК 543.42:502.55:665.6

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ ОКИСЛЕННЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПОНЕНТОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Л.Н. Хатунцева, А.В. Башилов, А.В. Селезнев, В.В. Чичаев, Д.А. Маньшев*

(кафедра аналитической химии)

Изучены спектральные характеристики реактивных, дизельных, котельных топлив и смазочных масел в гексане, модельных растворов нефтепродуктов в дистиллированной воде и окисленных образцов модельных растворов на спектрофлуориметре «Панорама». Показана зависимость спектральных характеристик изученных нефтепродуктов от их состава, времени растворения образцов в воде, условий химического окисления образцов модельных растворов.

Наиболее часто загрязнение вод происходит в результате аварийных и нелегальных разливов нефти и нефтепродуктов (НП). Попадая в поверхностные воды, НП подвергаются воздействию природных факторов и в первую очередь окислительных процессов. В результате фотохимического и химического окисления (УФ-излучение солнца и атмосферный кислород), а также биогенного окисления различными микроорганизмами нефтегенные органические вещества деградируют до устойчивых, безвредных соединений. Однако этот идеальный процесс естественной очистки вод по целому ряду причин не всегда реализуется.

Задача мониторинга загрязнений вод нефтепродуктами предусматривает наблюдения за их изменениями в окружающей среде. Ранее было показано [1–3], что при модельном загрязнении вод растворяются прежде всего ароматические углеводороды и НП. Соединения этой группы обуславливают флуоресценцию нефтей.

Цель настоящей работы – изучение флуоресценции растворов НП в гексане, модельных растворов НП в дистиллированной воде, а также изучение окисленных образцов модельных растворов на спектрофлуориметре «Панорама» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург).

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили реактивные, дизельные, котельные топлива и смазочные масла (табл. 1). В табл. 2 указаны некоторые характеристики изученных НП. Модельные растворы НП в дис-

тиллированной воде готовили следующим образом: 10 мг НП вводили в 1 л дистиллированной воды и оставляли для растворения в затемненных условиях. Через 1 мес. полученные растворы подвергали химическому окислению в микроволновой установке с применением азотной кислоты. Для этого в тefлоновый автоклав помещали 2,5 мл исследуемых модельных растворов и 5 мл конц. HNO_3 . Автоклав помещали в микроволновое поле на 15 мин (5 мин до достижения нужной температуры и 10 мин выдерживание при этой температуре). Чтобы удалить следы HNO_3 , растворы образцов охлаждали, перенесли в жаростойкие стаканы, по стенкам осторожно прибавляли конц. H_2SO_4 и упаривали до прекраще-

Т а б л и ц а 1

Объекты исследования

Название	Марка образца	Производитель
Реактивное топливо для крылатых ракет	T-6	ОАО «Мурманский НПЗ»
Дизельное топливо летнее	Л-0,5-62	ОАО «Хабаровский НПЗ»
Смазочное масло моторное	SAE 10W40	GMCorp., Бельгия
Мазут топочный	MT 100	ОАО «Хабаровский НПЗ»

* Государственный научно-исследовательский институт № 25 Министерства обороны РФ, Москва.

Некоторые характеристики изученных нефтепродуктов

Показатель	Марка образца			
	T-6	Л-0,5-62	SAE 10W40	МГ 100
Плотность (20 °С), г/см ³	0,842	0,843	–	0,939
Вязкость, мм ² /с				
20 °С	4,5	5,3	–	–
80 °С	–	–	–	35,2
100 °С	–	–	4,1	19,8
Температура застывания, °С	–60	–10	–	23
Температура вспышки (в закрытом тигле), °С	60	65	–	184
Содержание S, %	0,05	0,35	–	1,45

ния выделения густых белых паров. К сухим остаткам добавляли по 5 мл гексана.

Спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре “Панорама”. Источником света спектрофлуориметра служила ксеноновая лампа высокого давления (ДКСШ-150), работающая в режиме коротких (около 1 мкс) импульсов, с частотой повторения 25 Гц. Спектральный диапазон в канале возбуждения люминесценции и в канале люминесценции составил 210–730 и 210–690 нм соответственно (спектральное разрешение монохроматоров 8 нм, скорость перестройки монохроматоров 50 нм/сек, погрешность установки монохроматоров <3 нм. Установка включает фокусирующую систему и систему сбора излучения. Обработка спектров осуществлялась с помощью соответствующих компьютерных программ.

Образцы модельных растворов окисляли в мультимодовой системе “Milestone” (“EthosTC”, Италия). Установка позволяет проводить исследования при давлении до 100 атм и температуре до 300°С с возможностью термостатирования (рабочая частота микроволновой системы 2450 МГц, максимальная мощность 1000 Вт).

Обсуждение результатов

Проведено систематическое исследование спектральных характеристик растворов НП в гексанае, модельных растворов НП в дистиллированной воде, а также изучение окисленных образцов модельных растворов. Установлено, что спектральные характеристики изученных НП зависят от группового состава ароматических углеводородов, времени растворения образцов в воде и условий химического окисления образцов модельных растворов.

Спектральные характеристики нефтепродуктов в гексанае. На рис. 1 приведены спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции изученных растворов НП в гексанае, а в табл. 3 – длины волн максимумов спектров возбуждения люминесценции и флуоресценции НП в гексанае, а также оптимальные длины волн возбуждения, выбранные на основании полученных данных.

Интересно отметить, что спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции реактивного керосина, дизельного топлива и смазочного масла не имеют существенных различий: схожи по форме и положению максимумов и различаются лишь по амплитуде. В спектрах возбуждения люминесценции этих нефтепродуктов наблюдаются два максимума:

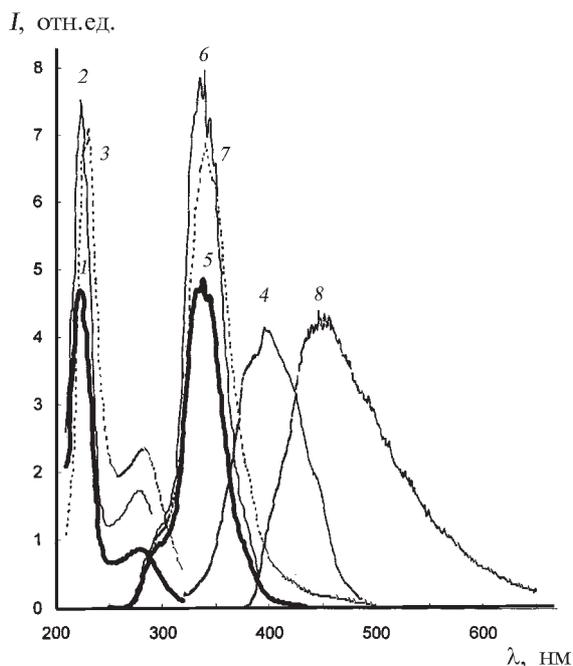


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1–4) и флуоресценции (5–8) авиакеросина Т-6 (1, 5), дизельного топлива летнего Л-0,5-62 (2, 6), смазочного масла моторного SAE 10W40 (3, 7), мазута топочного МТ 100 (4, 8) в гексане ($c_{\text{НП}} = 10 \text{ мг/л}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

при 225 и 280 нм (коротковолновый максимум уже и характеризуется большей амплитудой). В спектрах флуоресценции наблюдаются один побочный максимум малой интенсивности (300 нм) и один явно выраженный максимум (340 нм). В целом, флуоресценция изменяется в ряду НП:

$$T-6 < SAE 10W40 < Л-0,5-62.$$

Таблица 3

Максимумы спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{в}}$) и флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$) нефтепродуктов в гексане ($c_{\text{НП}} = 10 \text{ мг/л}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Марка образца	$\lambda_{\text{в}}$, нм ($I_{\text{в}}$, отн. ед.)	$\lambda_{\text{фл}}$, нм ($I_{\text{фл}}$, отн. ед.)
Т-6	<u>225</u> (4,70), 278 (0,87)	300 (0,94), 338 (4,88)
Л-0,5-62	<u>225</u> (7,53), 278 (1,74)	300 (1,00), 340 (7,98)
SAE 10W40	<u>231</u> (7,09), 282 (2,36)	300 (1,15), 340 (6,90)
МТ 100	<u>400</u> (4,10)	452 (4,33)

Примечание. Подчеркиванием выделена оптимальная длина волны возбуждения, используемая для получения спектров испускания, полужирным шрифтом – плечо.

Вид спектров мазута топочного МТ 100 (положение максимумов и их форма) отличен от спектров авиакеросина, дизельного топлива и смазочного масла. Спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции мазута имеют по одному хорошо выраженному максимуму. Следует отметить bathochromное смещение и уширение максимумов мазута по сравнению с другими НП, изученными в работе.

Полученные данные показывают зависимость спектральных характеристик изученных НП от их состава. В литературе [1, 4, 5] максимумы в спектрах возбуждения ароматических углеводородов относятся таким образом: 218–230 нм – к возбуждению моноциклических ароматических углеводородов (МАУ) типа бензола и его гомологов (главным образом ди- и тризамещенных алкилбензолов); 275–290 нм – к возбуждению бициклических ароматических углеводородов (БАУ), представленных гомологами нафталина (моно-, ди-, три- и тетразамещенные нафталина), дифенила; 249–255 нм – к возбуждению трициклических ароматических углеводородов (ТАУ) типа фенантрена. Это позволяет утверждать, что более интенсивные полосы в спектрах возбуждения люминесценции и флуоресценции авиакеросина, дизельного топлива и смазочного масла моторного соответствуют возбуждению и флуоресценции МАУ ($\lambda_{\text{в}} = 225 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{фл}} = 340 \text{ нм}$), менее интенсивные – БАУ ($\lambda_{\text{в}} = 280 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{фл}} = 300 \text{ нм}$). В связи с малым содержанием ТАУ не было возможности наблюдать полосы этой группы соединений. В работе [4] количественно определен групповой состав ароматических углеводородов дизельных топлив методом адсорбционной жидкостной хроматографии с детектором по поглощению в УФ-области с переменной длиной волны. Показано, что в дизельных топливах различных марок МАУ, БАУ и ТАУ содержатся в количестве не ниже 16, 5 и 0,7 мас.% соответственно. Общее содержание ароматических углеводородов в авиакеросинах для сверхзвуковых двигателей не должно превышать 10%; в дизельных топливах и смазочных маслах – 20–25%. Это объясняет различия в амплитудных характеристиках спектров возбуждения люминесценции и флуоресценции изученных НП: авиакеросин Т-6 с меньшим суммарным содержанием ароматических углеводородов флуоресцирует меньше дизельного топлива Л-0,5-62 и моторного смазочного масла SAE 10W40. Как показано в табл. 3, для двух последних веществ эти величины сопоставимы.

В составе мазута в значительных количествах присутствуют тяжелые углеводороды (молекулярная мас-

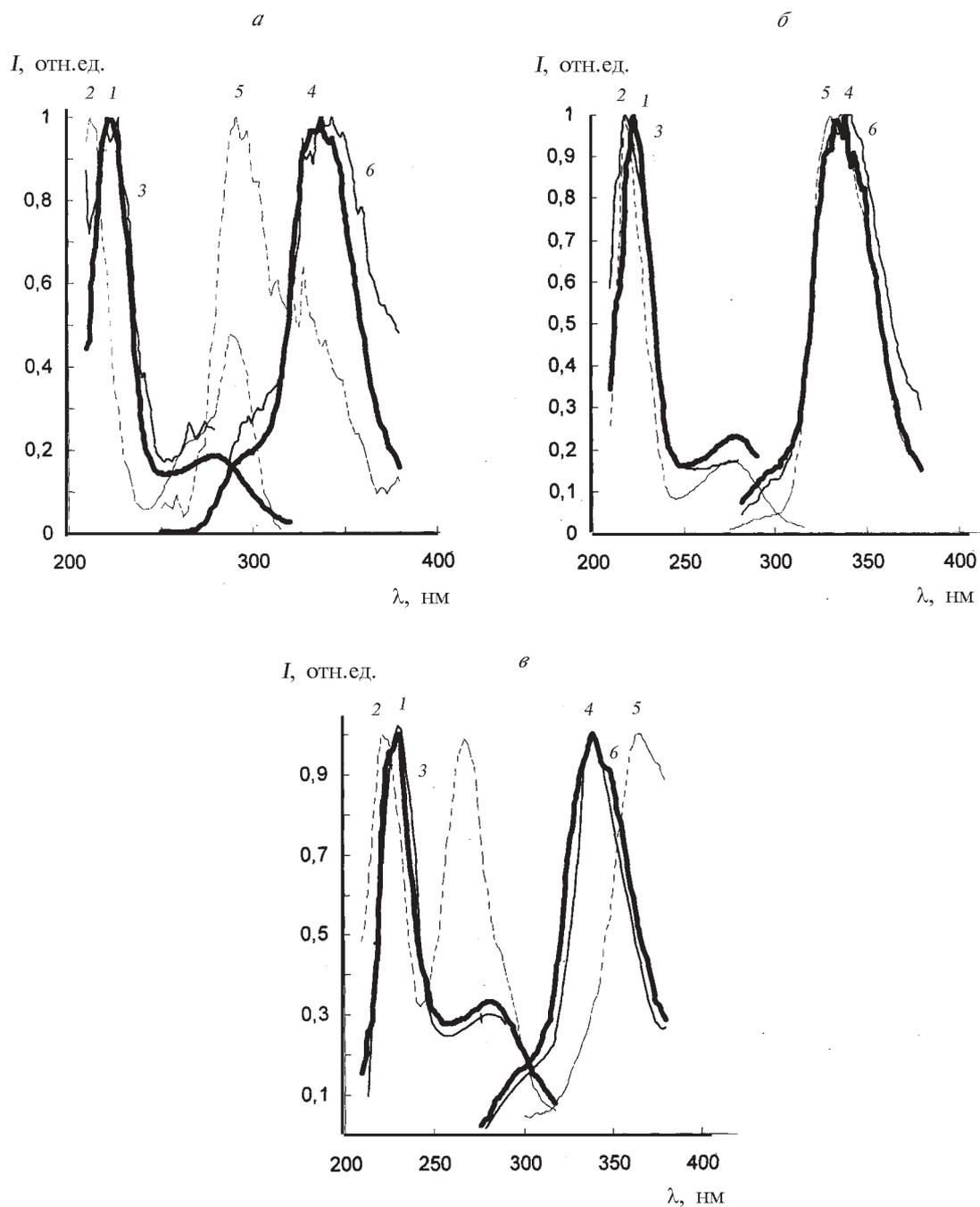


Рис. 2. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (1–3) и флуоресценции (4–6) авиакеросина Т-6 (а), дизельного топлива летнего Л-0,5-62 (б), смазочного масла моторного SAE 10W40 (в) в гексане (1, 4) и модельных водных растворов нефтепродуктов при растворении образцов в течение двух недель (2, 5) и одного месяца (3, 6)

са 400–1000), нефтяные смолы (молекулярная масса 500–3000) и другие высокомолекулярные соединения [6]. Флуоресценция мазута топочного МТ 100, по-видимому, связана с присутствием в данном образце больших количеств полициклических ароматических

углеводородов, содержащих 5–8 конденсированных циклов.

Спектральные характеристики модельных растворов нефтепродуктов в дистиллированной воде. Спектральные характеристики модельных ра-

створов зависят от времени растворения образцов в воде. Из сравнения данных, представленных на рис. 2, видно, что дизельное топливо Л-0,5-62 характеризуется лучшей растворимостью в воде. Спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции модельного раствора этого нефтепродукта (при растворении образца в течение двух недель) аналогичны спектрам растворов в гексане и характеризуются двумя максимумами в спектре возбуждения люминесценции при 219 и 276 нм, а также одним хорошо выраженным максимумом в спектре флуоресценции при 337 нм (рис. 2, б). В случае авиакеросина Т-6 (рис. 2, а) и моторного смазочного масла SAE 10W40 (рис. 2, в) спектральные характеристики модельных образцов изменяются в течение месяца. Через две недели спектры возбуждения люминесценции и флуоресценции модельных растворов имеют максимумы:

Марка образца	$\lambda_{\text{в}}, \text{нм} (\Delta\lambda, \text{нм})$		$\lambda_{\text{фл}}, \text{нм} (\Delta\lambda, \text{нм})$	
Т-6	213 (-12)	288 (+10)	292 (-8)	–
SAE 10W40	222 (-6)	267 (-11)	–	364 (+24)

Через 1 мес. спектральные характеристики модельных растворов авиакеросина Т-6 и моторного смазочного масла SAE 10W40 в дистиллированной воде становятся аналогичны соответствующим величинам для растворов НП в гексане.

По градуировочным зависимостям интенсивности флуоресценции от содержания нефтепродуктов в гексане определяли содержание Т-6, Л-0,5-62 и SAE 10W40 в модельных водных образцах через 1 мес (3,0; 9,0 и 1,3 мг/л соответственно). Таким образом, растворимость НП в воде изменяется в ряду: Л-0,5-62 > Т-6 > SAE 10W40.

Спектральные характеристики окисленных образцов модельных растворов. Процесс деградации нефтегенных органических веществ до устойчивых, безвредных соединений в результате воздействия природных факторов длителен. В данной работе с целью интенсификации процесса проводили химическое окисление образцов модельных растворов в микроволновой печи с применением азотной кислоты. При этом предполагали, что промежуточные продукты окисления углеводородов нефтепродуктов те же, что и при воздействии природных факторов.

При химическом окислении образцов в микроволновой печи во всех случаях наблюдали резкое уменьшение амплитудных характеристик спектров с одновременным небольшим гипсохромным смещением

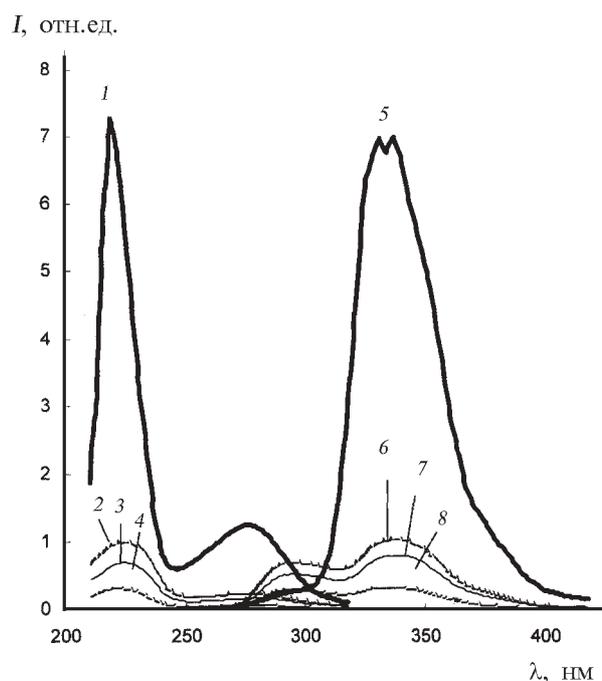


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции (1–4) и флуоресценции (5–8) модельного раствора дизельного топлива летнего Л-0,5-62 в дистиллированной воде до (1, 5) и после окисления HNO_3 в микроволновом поле при $T, ^\circ\text{C}$: 180 (2, 6), 205 (3, 7), 230 (4, 8) ($c_{\text{НП}} = 9,0 \text{ мг/л}$)

максимумов спектра возбуждения люминесценции (до 3 нм) и явно выраженного максимума спектра флуоресценции (до 6 нм). На рис. 3 это показано на примере смазочного масла моторного SAE 10W40. Усиление флуоресценции побочного максимума связано с интенсификацией процесса растворения БАУ в дистиллированной воде при воздействии микроволнового излучения.

Уменьшение флуоресценции при одновременном незначительном смещении максимумов спектров свидетельствует об окислении углеводородов до CO_2 , при этом центрами излучения являются оставшиеся неглубоко окисленные ароматические углеводороды. Использование более мягких условий окисления, например, фотоокисления модельных водных растворов нефтепродуктов [2], позволяло наблюдать флуоресценцию карбонилсодержащих соединений – промежуточных продуктов окисления углеводородов нефтепродуктов.

Флуоресценция хорошо выраженного максимума при 240°C по сравнению с исходной величиной уменьшается для Л-0,5-62; SAE 10W40 и Т-6 в 22, 6 и 3 раза соответственно, т.е. самой высокой термоокислительной стабильностью обладает авиакеросин Т-6. Это соответствует известным требованиям к

высокотемпературным свойствам нефтепродуктов: авиакеросины, особенно применяемые в сверхзвуковой авиации, должны обладать высокой термической и термоокислительной (воздействие кислорода воздуха) стабильностью при высоких температурах [7].

Таким образом, проведенные исследования показывают, что спектральные характеристики изученных

нефтепродуктов в гексане, их модельных растворов в дистиллированной воде и окисленных образцов модельных растворов, измеренные на спектрофлуориметре “Панорама”, зависят от многих факторов. Они являются ценным источником информации о присутствии некоторых групп веществ в водных фазах.

Авторы выражают признательность фирме “Люмэкс” за предоставленный прибор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин А.В., Лунин А.Ф., Карякин А.В., Петров С.И. // ЖПС. 1993. **58**. № 1–2. С. 194.
2. Карякин А.В., Лунин А.Ф., Галкин А.В., Лебедева Н.А. // ЖПС. 1993. **58**. № 3–4. С. 351.
3. Карякин А.В., Галкин А.В. // ЖАХ. 1995. **50**. № 11. С. 1178.
4. Гринберг А.А., Бигдаш Т.Б., Леонтьева С.А., Кабулов Б.Д. // ЖАХ. 1969. **34**. № 1. С. 83.
5. Гурарий Е.Я. Сорбция полициклических ароматических углеводородов на пенополиуретанах и ее аналитическое применение. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2000.
6. Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. Л., 1990.
7. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаихи В.Л. Химмотология. М., 1986.

Поступила в редакцию 31.05.04

FLUORESCENCE OF OXIDIZED WATER-SOLUBLE COMPONENTS OF PETROLEUM

L.N. *Khatuntseva*, A.V. *Bashilov*, A.V. *Seleznev*, V.V. *Chichaev*, D.A. *Manshev*

(*Division of Analytical Chemistry*)

Spectral characteristics of propellant, diesel, boiler fuel and lubricant oils in hexane, their solutions in distilled water and oxidized samples of petroleum by spectrofluorimeter “Panorama” have been investigated. It has been shown that spectral characteristics depend on petroleum structure, time of their dissolution in water, conditions of chemical oxidation.