

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535.3:551.463

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ
В ТОНКИХ ПЛЕНКАХТаер Абд Дейдан ^{*}), С. В. Пацаева, В. В. Фадеев, В. И. Южаков
(кафедра общей физики)

Исследуются особенности флуоресценции сырых нефтей и нефтепродуктов в пленках толщиной от 1 до 100 мкм и в объеме воды и отличия их флуоресценции от флуоресценции природного растворенного органического вещества. Измеренные в данной работе спектральные характеристики могут быть использованы при разработке методов дистанционной диагностики нефтяных загрязнений.

К наиболее распространенным органическим загрязнениям водной среды относятся сырые нефти и продукты их переработки. Общее ежегодное поступление нефти и нефтепродуктов (НП) в моря и океаны оценивается в 10 млн т. Это количество примерно равно суммарному количеству углеводородов, поступающих в моря и океаны в процессе естественного разложения растительных и животных остатков [1].

Разработка флуоресцентных методов идентификации и количественного анализа нефтей и НП (в том числе и дистанционных с использованием лазерных источников возбуждения) требует знания спектрально-люминесцентных характеристик нефтей в пленках и в объеме воды (растворенно-эмульгированная фракция), отличия этих характеристик для НП и растворенного органического вещества (РОВ) природного происхождения [2, 3].

В настоящей работе исследуются особенности флуоресценции нефтей и НП в пленках и в объеме воды с целью выявления их различия и отличия от флуоресценции РОВ в воде для решения задачи количественного анализа нефтяных загрязнений. Экспериментальные результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для построения модели физико-химических превращений НП при переходе из пленки в воду.

Изучены спектры поглощения, спектры испускания и возбуждения флуоресценции тонких пленок (от 1 до 100 мкм) НП. Нефтяная пленка имитировалась слоем известной толщины НП между двумя кварцевыми пластинами. Были исследованы следующие образцы: бензин, дизельное топливо, саратовская, шаимская, грузинская и ливийская нефти, а также их водные фракции и пробы РОВ в воде. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре «Specord M40». Спектры флуоресценции (зависимость интенсивности флуоресценции I_{fl} от длины волны) регистрировались на приборе «Jobin Yvon 3CS» с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждающего излучения. Спектрофлуориметр обеспечивал корректировку спектров флуоресценции на интенсивность возбуждающего излучения и на чувствительность ФЭУ. Выбранные нами длины волн возбуждающего излучения (λ_{ex}) для спектров испускания флуоресценции соответствовали лазерным источникам и были равны 222, 248, 266, 308, 337, 400 и 532 нм.

^{*}) Ирак.

Спектры поглощения НП приведены на рис. 1. Видно, что только проба бензина имеет четкий максимум в спектре (сплошная кривая). Эту пробу можно отнести к «слабо поглощающим» — толщина кюветы равнялась 100 мкм, остальные спектры поглощения регистрировались

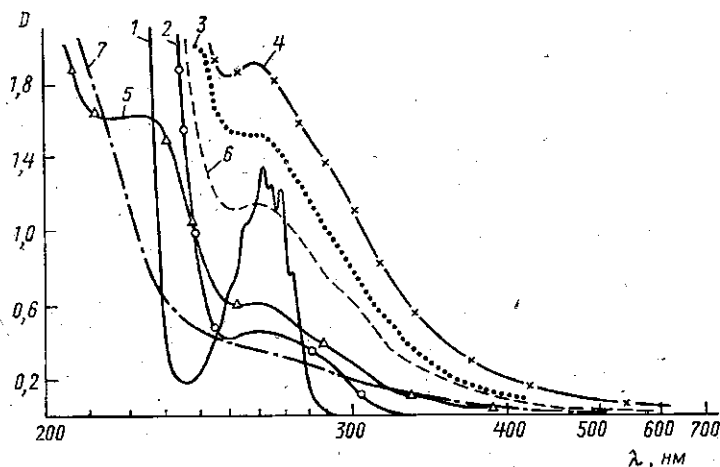


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D от длины волны λ для нефтепродуктов: бензин (1), дизельное топливо (2), саратовская (3), грузинская (4), шанмская (5) и ливийская нефть (6). Для бензина толщина кюветы 100 мкм, для остальных нефтепродуктов — 1 мкм. Для сравнения приведен спектр поглощения РОВ в природной воде, толщина кюветы 3 см (7)

при толщине кюветы 1 мкм. Для сравнения приведен также спектр поглощения РОВ в природной воде в кювете толщиной 3 см (вода из Москвы-реки с высоким содержанием органики, разбавленная дистиллятом в 100 раз, штрих-пунктирная кривая).

Исследование спектров флуоресценции НП и их поведения при изменении толщины кюветы позволяет разделить все изученные НП на две группы. Для бензина и дизельного топлива при коротковолновом возбуждении максимум спектра испускания $\lambda_{\text{п}}^{\text{max}}$ находится в ультрафиолетовой области (290 и 360 нм соответственно) и не зависит от толщины пленки (рис. 2). Для образцов сырых нефтей при всех возможных длинах волн возбуждения максимум спектра испускания флуоресценции лежит в видимом диапазоне длин волн и зависит от толщины кюветы, а именно: при увеличении толщины кюветы от 1 до 100 мкм максимум полосы сдвигается в сторону больших длин волн на 10—40 нм в зависимости от типа нефти. Такое поведение спектров сырых нефтей, очевидно, объясняется наличием эффекта многократного перепоглощения флуоресценции [4].

Зависимость положения максимума флуоресценции от толщины нефтяной пленки не позволяет использовать данную спектральную характеристику для идентификации типа сырой нефти, так как разброс значений $\lambda_{\text{п}}^{\text{max}}$ для разных нефтей перекрывается вариациями данной характеристики при изменении толщины пленки. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции ливийской нефти в кюветах толщиной 1 и 10 мкм (сплошные кривые) и саратовской нефти в кювете толщиной 1 мкм (штриховая).

Спектры возбуждения флуоресценции для всех НП, кроме бензина, как и спектры поглощения, представляют собой бесструктурные полосы

с монотонно убывающей интенсивностью в сторону больших длин волн. Изменение толщины кюветы не приводит к заметному изменению формы спектров.

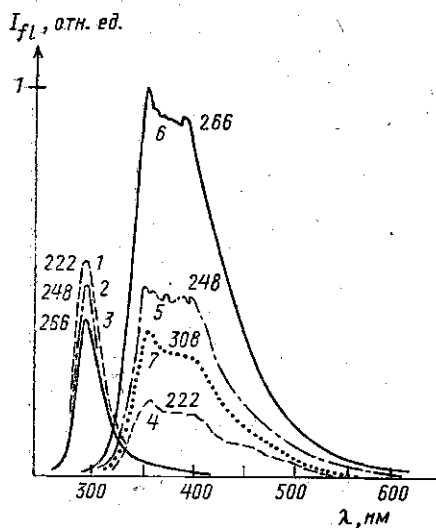


Рис. 2. Спектры флуоресценции бензина (1—3, толщина кюветы 10 мкм) и дизельного топлива (4—7, толщина кюветы 1 мкм) при разных длинах волн возбуждения (цифры рядом с кривыми)

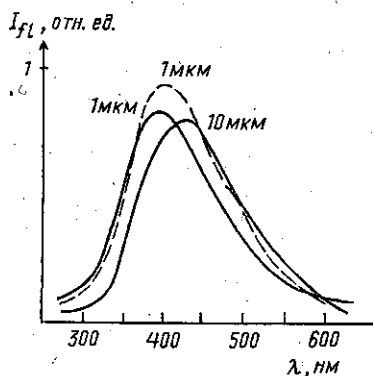
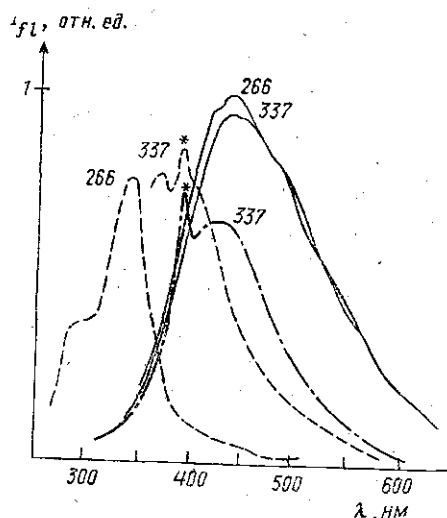


Рис. 3. Спектры флуоресценции ливийской нефти (сплошные линии, толщина кюветы 1 и 10 мкм) и саратовской нефти (штриховая, толщина кюветы 1 мкм); $\lambda_{ex} = 308$ нм

Как известно, нефти представляют собой сложный комплекс органических молекул с различным химическим строением, поэтому можно было бы ожидать, что возбуждение спектров флуоресценции излучением с разными длинами волн λ_{ex} приведет к заметным изменениям в спектрах испускания. Но, как показали наши исследования, при любой фиксированной толщине пленки для всех образцов НП положение максимума и форма спектра флуоресценции не зависят от λ_{ex} . Независимость положения максимума полосы от λ_{ex} была получена ранее в работе [5] для пяти образцов сырых нефтей при изменении длины волны возбуждения от 249 до 420 нм, но при этом спектры флуоресценции сырых нефтей имели четко выраженную структуру, состояли из трех полос. Наличие структуры в спектрах флуоресценции в работе [5] мы объясняем тем, что в этой работе были исследованы не исходные нефти, а их растворы в бензоле. Действительно, во многих органических растворителях нефтепродукты имеют спектры флуоресценции с хорошо различимой структурой при коротковолновом возбуждении. Эта структура используется для идентификации НП в пробах контактными люминесцентными методами [6].

Вместе с тем сравнение спектрально-люминесцентных характеристик образцов НП в воде (растворенно-эмульгированная фракция) и нефтяных пленок показало их существенное различие: переход НП из пленки в воду изменяет не только интенсивность, число максимумов и их положение в спектре флуоресценции, но и поведение этих спектральных характеристик при изменении длины волны возбуждающего излучения. Фракция НП в воде называется растворенно-эмульгированной, чтобы подчеркнуть неоднозначность процесса диспергирования НП в

воде. Спектры флуоресценции для этой фракции НП — число полос в спектре, их интенсивность и положение максимумов — сильно зависят от выбора λ_{ex} . На рис. 4 приведены спектры флуоресценции образца



сырой нефти в воде (линия штриховая) и в пленке толщиной 1 мкм (сплошная) при возбуждении на длинах волн 266 и 337 нм. Для всех НП в воде спектры флуоресценции при более коротковолновом возбуждении имеют большее число полос в спектре. Отношения интенсивностей внутри контура зависят от типа НП и могут быть использованы для идентификации нефтяных загрязнений в воде. Для количественной характеристики содержа-

Рис. 4. Спектры флуоресценции ливийской нефти в пленке толщиной 1 мкм (сплошные линии) и в воде (штриховые) и РОВ в воде (штрих-пунктир) при двух длинах волн возбуждения: 266 и 337 нм (цифры рядом с кривыми). Звездочкой отмечена линия комбинационного рассеяния воды при $\lambda_{ex}=337$ нм

ния НП в объеме воды может быть использована интенсивность полосы флуоресценции с максимумом около 340 нм при возбуждении излучением с длиной волны менее 310 нм. Данная полоса обусловлена, по-видимому, водорастворимыми компонентами нефтепродуктов, так как она присутствует в спектрах флуоресценции всех нефтей и НП в воде, но отсутствует для нефтяных пленок.

На рис. 4 приведен также спектр флуоресценции РОВ в воде (штрих-пунктир). Для природного РОВ наблюдается очень интересная зависимость спектров при изменении длины волны возбуждения. До некоторого предела изменения λ_{ex} (примерно до 330 нм) форма полосы и положение максимума флуоресценции не изменяются, но при дальнейшем увеличении λ_{ex} вся полоса сдвигается в сторону больших длин волн, ширина ее остается постоянной, а разница между λ_{ex} и λ_{fl}^{max} сохраняется не менее 80 нм. Такое довольно необычное для молекул органических соединений поведение спектров пока еще не нашло объяснения. Модельные представления о природе полосы флуоресценции РОВ рассмотрены в работах [7—9].

При дистанционной диагностике реальных морских и речных вод флуоресцентными методами исследователи сталкиваются с задачей спектрального разделения сигналов флуоресценции РОВ природного происхождения и нефтепродуктов. К контактным методам разделения РОВ и НП относится экстрагирование пробы органическим растворителем, например гексаном, и последующая регистрация флуоресценции гексановых экстрактов НП и пробы воды после экстрагирования с нормировкой интенсивности флуоресценции на интенсивность комбинационного рассеяния растворителя [2]. Для дистанционного применения необходимо найти другой путь разделения РОВ и НП, например спектральный.

Рассмотрим сначала задачу разделения сигналов флуоресценции РОВ и НП в объеме воды. При $\lambda_{ex}=222-308$ нм спектр флуоресценции НП в воде имеет более сложную структуру по сравнению с РОВ

и максимум полосы расположен в УФ-области (см. рис. 4). Спектральное разделение вкладов РОВ и НП возможно, например, с помощью полосы 340 нм для НП, которая хорошо выделяется при наличии в воде РОВ (максимум полосы около 420 нм). Правда, при натуральных испытаниях метода могут возникнуть осложняющие обстоятельства: органические вещества биологического происхождения также могут дать полосу флуоресценции с максимумом 330—340 нм, по ширине и форме сходную с полосой флуоресценции НП в воде.

Более сложную задачу представляет разделение спектральных откликов РОВ и нефтяных пленок. Для сырых нефтей в пленке максимум $\lambda_{\text{п}}^{\text{max}}$ расположен в области 420—490 нм при любой длине волны возбуждения, а спектр по форме и ширине полосы мало отличается от спектров флуоресценции для РОВ. Спектры возбуждения флуоресценции пленок НП и РОВ также сходны по форме и не имеют никаких заметных особенностей. Поэтому решение проблемы спектрального разделения НП в пленке и РОВ связано со значительными трудностями.

Сложность интерпретации экспериментальных результатов по исследованию флуоресценции нефтей заключается в том, что сырые нефти представляют собой композицию углеводородов, кислородистых, азотистых и других соединений, разные нефти отличаются компонентным составом, а нефтяные загрязнения, попадая в воду, образуют различные фракции. Для построения модели флуоресценции нефтей необходимо накопить большой экспериментальный материал. Измеренные в данной работе спектральные характеристики могут быть использованы при разработке методов дистанционной диагностики нефтяных загрязнений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методы и техника обнаружения нефтяных загрязнений. Л., 1975. [2] Фадеев В. В., Чубаров В. В.//ДАН СССР. 1981. 261, № 2. С. 342. [3] Таер Абд Дейдан, Пацаева С. В., Фадеев В. В., Южаков В. И.//Тр. XI симп. по лазер. и акуст. зондированию атмосферы. Томск, 1993. С. 77. [4] Левшин В. Л. Фотолуминесценция жидких и твердых веществ. М., 1951. [5] Burlamacchi P., Cecchi G. et al.//Appl. Opt. 1983. 22, N 1. P. 48. [6] Eastwood D.//Modern Fluorescence Spectroscopy. N. Y., 1981. Vol. 4, Ch. 7. P. 251. [7] Пацаева С. В., Филиппова Е. М., Чубаров В. В., Южаков В. И.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1991. 32, № 4. С. 76. [8] Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филиппова Е. М. и др.//Там же. 1991. 32, № 6. С. 71. [9] Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филиппова Е. М. и др.//Там же. 1992. 33, № 5. С. 38.

Поступила в редакцию
12.07.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1994. Т. 35, № 2

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 621.382

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ ПО ЗАВИСИМОСТИ ПЕРЕМЕННОЙ ФОТОЭДС ОТ ЧАСТОТЫ МОДУЛЯЦИИ СВЕТА

О. Г. Кошелев, И. В. Михайлов
(кафедра физики полупроводников)

Рассмотрен бесконтактный неразрушающий метод определения времени жизни неосновных носителей заряда в базе фотопреобразователя, основанный на измерении конденсаторной фотоэДС. Путем численных расчетов на ЭВМ проведен анализ оптимальных условий применения метода для фотопреобразователей из монокристаллического кремния.