

油分的恒能量差同步荧光分析*

李耀群 黄贤智

厦门大学化学系, 361005 厦门

摘要 采用恒能量差同步荧光法对柴油、机油、重油和液压油进行分析比较,并将该法用于一港口避风坞淤泥及海水油污的测定。结果表明该法对油分的分析比常用的荧光光谱法具有光谱分辨率好和测定灵敏度高的优点。

关键词 同步荧光光谱法, 恒能量差, 油分

环境污染是世界的一大公害,随着工业、航海业的发展,港口油污问题已引起人们的普遍关注。

荧光光度法是分析微量油分的灵敏方法。然而,经典的荧光测油法常遇到一些问题不好解决,如许多性质相近的油类的荧光激发光谱或发射光谱相似,难以据此辨别不同的成分。同步荧光法具有分辨率高的优点,它的应用使上述问题得到了显著的改善。前人多采用 $\Delta\lambda=3\text{nm}$ 的固定波长同步荧光法进行分析,但由于 $\Delta\lambda$ 选择如此小,激发和发射单色仪狭缝须开得很小,因而灵敏度受到影响。

本文建立了油分的恒能量差同步荧光法。在自制仪器^[1]上采用恒能量差 $\Delta\bar{\nu}$ 为 800cm^{-1} ,对0号柴油、A船机油、A船重油、B船液压油进行了恒能量差同步扫描,结果良好。本法已应用于厦门港避风坞淤泥和海水油污的分析。

方法简介

与经典的荧光分析法比,同步荧光分析的特点是同时扫描激发和发射波长。固定波长同步荧光法在扫描过程中,激发波长和发射波长两者之间始终保持固定的波长间隔。这种早期提出的方法已得到了广泛的应用^[2~4]。1982年 Winefordner 等^[5]提出了恒能量差同步荧光法,即在扫描过程中,激发和发射单色仪之间保持固定的能量差 $\Delta\bar{\nu}$ 关系:

$$\Delta\bar{\nu} = \left(\frac{1}{\lambda_{ex}} - \frac{1}{\lambda_{em}} \right) \times 10^7$$

式中 λ_{ex} 和 λ_{em} 分别为激发和发射波长,单位nm;恒能量差是 $\Delta\bar{\nu}$,单位为 cm^{-1} 。

恒能量差同步荧光法具有谱图简化、谱带变窄、拉曼光干扰减少等特点^[5~9]。但由于商品

1992年6月8日收

*国家自然科学基金资助课题

仪器的不足, 该法的应用研究受到了一定的限制。目前, 该法主要应用于多核芳烃的分析。

实验部分

1. 仪器和试样: 仪器采用自制的微机控制多功能荧光分光计。扫描速度为120nm/min (测恒能量差同步荧光光谱时, 仅指激发单色仪扫描速度)。试样为0号柴油、A 船机油、A 船重油、B 船液压油, 分别用 A. R. 级环己烷配成1.5mg/ml 贮备液。实验时根据需要逐级稀释。

2. 实验方法: 将含油溶液置于石英液池中, 用恒能量差800cm⁻¹进行恒能量差同步扫描。以扣去环己烷空白值后的峰高值作为测得的同步荧光信号值。

3. 样品处理: (1) 淤泥: 取淤泥样品适量, 烘干后研磨成粉状, 称取0.1~0.5g 置于烧杯中, 准确加入50ml 环己烷, 充分搅拌放置后, 取上层清液置入石英液池中, 按前述步骤进行恒能量差同步扫描。(2) 水样: 取水样500ml, 加入2mol/L 的 HCl 2ml 进行酸化, 于500ml 分液漏斗中用50ml 环己烷分两次萃取, 每次萃取时振荡3min。取少量萃取液放入石英液池中按前述步骤进行恒能量差同步扫描。

结果与讨论

1. 油类的激发光谱和发射光谱

称取0号柴油、机油、重油和液压油标准溶液, 各自用环己烷配制成40μg/ml 的相应溶液, 测绘各溶液的激发光谱和发射光谱。结果见图1。由图1可见, 除了重油光谱在较长波处, 且光谱覆盖面积较大而相对易辨别外, 几种油的激发或发射光谱波段范围重叠, 谱形相似, 彼此难以分辨。

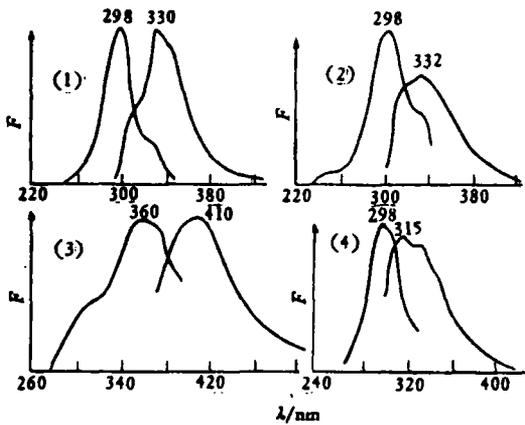


图1 不同样品的激发光谱和发射光谱

(1) 0号柴油, (2) A 船机油, (3) A 船重油, (4) B 船液压油

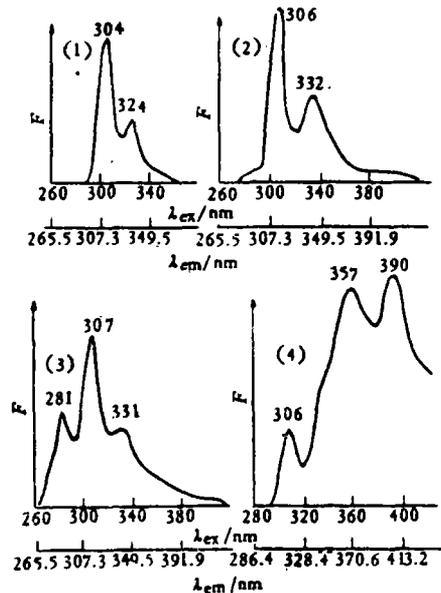


图2 不同样品的恒能量差同步荧光光谱

($\Delta\bar{\nu} = 800\text{cm}^{-1}$)

(1) 0号柴油, (2) A 船机油,

(3) B 船液压油, (4) A 船重油

2. 油类的恒能量差同步光谱

对上述各油溶液, 分别进行恒能量差同步扫描, 结果差别较大, 出现各自的特征光谱(图2)。

由图2可见, 恒能量差同步光谱比常规光谱明显地易于分辨。

3. 恒能量差 $\Delta\bar{\nu}$ 的选择

对于恒能量差同步荧光法, 恒能量差值的选择是方法成功与否的关键因素。本文做了 $\Delta\bar{\nu} = 500, 800, 1000, 1200, 1400$ 和 3000cm^{-1} 等一系列的恒能量差同步荧光光谱图(图略), 综合考虑光谱分辨率和灵敏度, 选度 800cm^{-1} 为最佳 $\Delta\bar{\nu}$ 值。

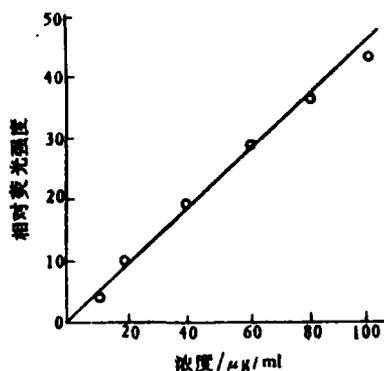


图3 机油的工作曲线

80 $\mu\text{g/ml}$ 。图3为机油的工作曲线。

5. 样品分析

取某港避风坞岸边的淤泥(表层2cm)和海水(表层3cm), 按上述方法绘制恒能量差同步光谱。结果表明, 水样的光谱与淤泥的一样, 可见两者含有的油污成分相同。从样品的光谱与前述各种油的恒能量差同步光谱对比可知, 所取淤泥或海水的油污主要由机油组成, 含少许柴油。按机油计, 油污量测定结果为8.3mg/g 淤泥; 4 $\mu\text{g/ml}$ 海水。

4. 工作曲线

移取油分标准溶液, 分别用环己烷配制成标准系列溶液。在荧光分光光度计上, 以 $\Delta\bar{\nu} = 800\text{cm}^{-1}$ 进行恒能量差同步扫描, 由恒能量差同步荧光峰信号对浓度绘成工作曲线。这几种油分的恒能量差同步荧光峰均不只一个, 本文峰信号取自主峰, 即0号柴油304nm, 机油306nm, 液压油307nm, 重油390nm。工作曲线线性范围: 0号柴油0.05~40 $\mu\text{g/ml}$, 机油0.1~80 $\mu\text{g/ml}$, 液压油0.1~100 $\mu\text{g/ml}$, 重油0.05~

参 考 文 献

- 1 李耀群, 黄贤智. 厦门大学学报, 1990, 29: 529.
- 2 Lloyd J B F. *Nature*. 1971, 231: 164.
- 3 李耀群, 丁爽, 黄贤智等. 光谱学与光谱分析, 1992, 12: 43.
- 4 Taylor T A, Patterson H H. *Anal. Chem.*. 1987, 59: 2180.
- 5 Inman E L, Winefordner J D. *Anal. Chim. Acta*, 1982, 138: 245.
- 6 Inman E L, Files L A, Winefordner J D. *Anal. Chim.*, 1986, 58: 2156.
- 7 李耀群, 黄贤智. 分析化学, 1989, 17: 1154.
- 8 Files L A, Winefordner J D. *J. Agric. Food. Chem.*, 1987, 35: 471.
- 9 Li Y Q, Huang XZ, Xu JG et al. *Anal. Chim. Acta*, 1992, 256: 285.

ANALYSIS OF OILS BY CONSTANT-ENERGY SYNCHRONOUS FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

LI Yaoqun and HUANG Xianzhi

Department of Chemistry, Xiamen University, 361005 Xiamen

Abstract A new method of constant-energy synchronous fluorescence spectroscopy for the analysis of trace oils has been developed on a self-made versatile spectrofluorimeter with the function of constant-energy synchronous scanning. The comparison and explanation of its performance is presented. The method has been applied to the determination of real samples with the characteristic of good spectral resolution and high sensitivity.

Keywords Synchronous fluorescence spectroscopy, Constant-energy difference, Oils

(Received June 8, 1992)



LI Yaoqun was born on May in 1964. She graduated from Xiamen University with a Ph. D. degree of Chemistry in 1991. Now she is working in the Department of Chemistry, Ximen University, engaged in the study of fluorescence spectroscopy. She is a member of Chinese Chemical Society.

This project was supported by National Natural Science Foundation of China.