

文章编号: 0258-7025(2009)04-0918-05

含油岩芯固体粉末荧光光谱的直接检测

张春艳¹ 张伟刚¹ 王超³ 林锦海¹ 曲菲菲² 白华¹

张丰¹ 陈平¹ 宋峰² 林列¹

(¹南开大学现代光学研究所光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300071)
²南开大学物理学院, 天津 300071; ³天津陆海公司, 天津 300071)

摘要 采用自主搭建的荧光检测系统, 利用光纤作为传感组件, 对含油岩芯固体粉末样品进行荧光光谱的直接检测, 其发射波长、激发波长都得到了可与在溶液中测量相比拟的实验结果。通过对含油岩芯固体粉末的直接检测, 以及采用高斯拟合方法对含石油岩芯样品的多组分进行分析, 得到了相应荧光光谱的特征参数, 从而可以分析含油岩固体粉末的相关特性。这种方法为快速直接分析含石油岩芯特性提供了一种新的有效途径。在采用这种新方法的同时, 探讨了固体粉末中能量转移困难对于样品荧光造成的影响。

关键词 荧光光谱; 固体粉末; 直接检测; 光纤传感

中图分类号 O482.31; O621.22 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093604.0918

Direct Inspecting of Solid Powder Fluorescence of Oil Cuttings

Zhang Chunyan¹ Zhang Weigang¹ Wang Chao³ Lin Jinhai¹ Qu Feifei²

Bai Hua¹ Zhang Feng¹ Chen Ping¹ Song Feng² Lin Lie¹

(¹Key Laboratory of Opto-Electronic Information and Technology, Ministry of Education, Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071, China)
²Institute of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China
³Land-Sea Company of Tianjin; Tianjin 300071, China)

Abstract Using the fluorescence inspected system and optic fiber, the solid powder fluorescence of oil cuttings is inspected directly. Experimental results are similar with the results measured in solution, such as the emissive and excitation wavelength. The corresponding fluorescence spectroscopy parameters are obtained by inspecting the solid powder of oil cuttings directly, and analyzing the samples of multi-component by Gaussian fitting method. And the characteristics of the solid powder of oil cuttings are analyzed. It provides a new way to analyze the characteristics of the oil cuttings quickly and directly. At the same time, the impaction of the difficulty of energy transferring in the solid power on the excitation of fluorescent is also discussed.

Key words fluorescence spectroscopy; solid powder; direct measurement; optical fiber sensor

1 引 言

从 1955 年美国的 R. L. Bowman 设计第一台记录式荧光分光计以来, 各种各样的荧光分析设备和方法不断涌现, 荧光分析技术得到人们越来越多

的关注^[1~7]。但是, 一般荧光技术有一个难以解决的问题, 即要求所测量的样品必须为液体, 而对于有些固体样品(含油岩屑固体粉末、药物粉末)需要经过溶解、萃取、提纯、稀释等步骤才能得到满足液体

收稿日期: 2008-12-17; **收到修改稿日期**: 2008-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(10674075, 60577018)资助课题。

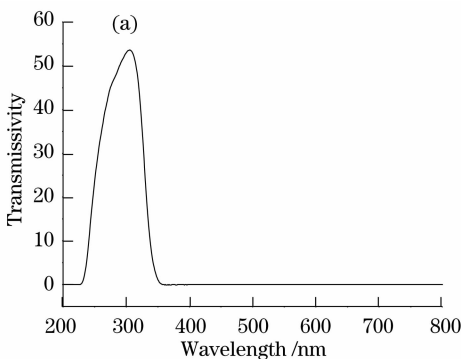
作者简介: 张春艳(1984—), 女, 硕士研究生, 主要从事荧光检测及传感方面的研究。

E-mail: woxinxiangshang@yahoo.com.cn

导师简介: 张伟刚(1959—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光子技术与现代光传感、新型光电子器件等研究。

E-mail: zhangwg@nankai.edu.cn

测量的要求,这就给实验测量带来了许多冗繁的过程,提出了限制性问题。同时,由于测量时加入了外在的干扰物质(溶解液、萃取液),在一定程度上会影响测量物质的分子结构,从而对样品产生的荧光造成一定的影响,使实验既费时费力,又不一定得到理想的分析数据。考虑到许多样品经粉碎研磨后,其固体粉末受激发后也能发出同它们在溶液中类似的荧光光谱。为此提出对含油岩芯固体粉末直接进行荧光检测的方法,不但可以极大地缩短测量所需的时间,而且可以减少测量前繁琐的准备过程。对于溶液中荧光的研究,已经有很多的工作和报道,但对于固体荧光粉末荧光特性的研究甚少。杨仁杰等^[8]采用在不含油岩屑中加入石油后照射产生固体粉末的荧光光谱,得到粉末荧光强度与含油的浓度成线性关系。该样品采用的是人工制作的方法而得到的,与现场实际采集的样品之间存在着一定的差距,缺少反应样品真实情况的数据以及样品所含组分的分析。吴清洲等^[9]提出对于石油岩磨平后直接进行反射式照射得到荧光三维光谱,用于区分岩样类型,研究石油的来源。但该方法对于石油中各种组分的鉴定缺少研究。利用光纤作为荧光传感组件实现的测量系统前人也有一定的研究,其中 Wang Ling 等^[10]利用双包层光纤设计出的荧光传感结构实现了在同一根光纤中同时传输激发光和荧光,并对银杏叶片进行了直接测量。荧光光纤传感系统受到人们越来越多的关注^[11~17]。本文在实验的基础上,对录井现场采集的含油岩芯固体粉末的荧光进行研究,对检测得到的荧光现象进行分析和讨论,并与溶液中的荧光峰进行了比较。这些研究验证了对于固体粉末进行直接检测的可能性,并为今后固体的荧光检测方法提供了一种新的思路。



2 实验装置及测试

2.1 仪器和分析条件

实验采用的荧光测量系统是自行构建的实验装置,其主要的实验装置如图 1 所示。激发光源由氙灯构成,扫描范围为 220~900 nm,通过光栅组件进行波长的选择。照射样品产生的信号光通过光纤传感,光栅组件分光,CCD 感光,最后输入到计算机中处理,得到相应的荧光光谱图。由于实验采用固体粉末直接测量,对于样品池有特殊的要求。为此实验采用 45°角反射进行测量,同时通过加入相应的滤光片减少激发光的干扰信号。实验测量中可以通过改变激发波长以及发射波长的扫描范围得到希望的光谱图,同时,可以通过改变系统的积分时间得到理想的荧光信号强度。

2.2 试剂和样品处理

实验样品采自辽河油田的含石油岩心,经过粉碎、研磨、筛选,最后得到比较细的粉末状石油岩颗粒,密封待用。

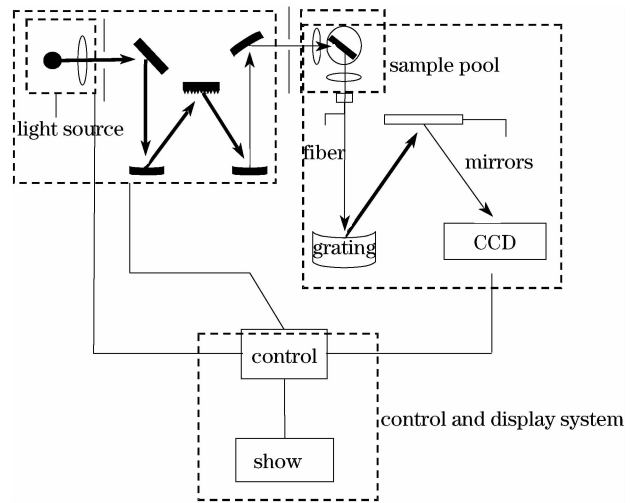


图 1 荧光测量实验装置系统

Fig. 1 System of fluorescence measurement

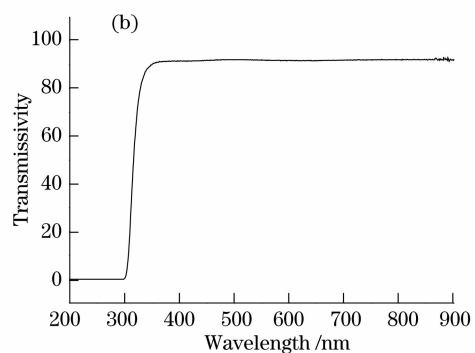


图 2 (a) $\text{NiSO}_4 + 754$ 滤光片的透射谱; (b) 054 滤光片的透射谱

Fig. 2 (a) Filter transmission spectrum of $\text{NiSO}_4 + 754$; (b) Filter transmission spectrum of 054

2.3 实验方法

1) 采用压片的方法依次将含油岩芯固体粉末样品放入样品架上进行测量。

2) 采用不同激发波长,不同积分时间对石油岩粉末样品进行测量,同时通过选取不同的扫描范围寻找对于样品比较理想的最佳激发时间、积分时间以及发射扫描范围。

3) 在方法 1)的基础上有计划、有步骤地对含石油岩芯固体粉末样品进行测量。

4) 上述实验中加入了与激发光和发射光相匹配的滤波片,其相应的透过波长以及透射率如图 2 所示,分别用于滤掉激发光一侧所产生的杂散光,发射接收端由于反射造成的对于发射光谱的影响以及二次谱的产生。

5) 得到的荧光光谱通过相关软件处理,得到能够反应不同信息的光谱图。

3 结果分析与讨论

含油岩芯固体粉末中包括很多荧光物质,其中占主导地位的则是芳香族化合物和含共轭双键化合物。虽然不同类型的石油含主要荧光物质的种类不同,但对于它们来说,都具有大的共轭 π 键结构,共轭体系越大,离域 π 电子越容易激发,荧光越容易产生。因此芳环越大,其荧光峰越向长波方向移动且荧光强度也越强^[8]。

在测量中,为了可以直接得到含石油岩芯固体粉末吸收一定波段波长光的能力,首先对含石油岩芯固体粉末样品进行反射率测量,如图 3 所示。由图 3 可见,在 250~320 nm 附近得到的含石油岩芯固体粉末反射率最低,也就是粉末吸收这一波段的光最强烈。在这一波段内分别选取激发波长为 280 nm, 300 nm, 320 nm, 积分时间均为 3000 s, 发射扫描范围选择 350~800 nm, 实验中还加入了滤光片 $\text{NiSO}_4 + 754 + 054$, 得到发射光谱图 4。图 4 说明随着激发波长的增加,含石油岩芯固体粉末的荧光光谱强度也呈增强趋势。同时由于石油的成分并不单一,这一特性造成了石油荧光光谱的复杂性。在 584 nm 附近出现一个明显的荧光峰。随着激发波长的增加,在此荧光峰的两侧,出现了两个小肩峰,分别在 522 nm 和 636 nm 附近。分析认为,随着激发波长的增加对于石油中原本不能激发出荧光的物质产生了荧光,即在短波长激发下,并不能把样品所有成分的光谱激发出来,一些成分的荧光激发需要更长的激发波长。

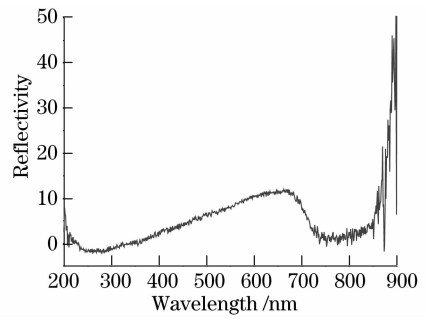


图 3 石油岩粉末的反射光谱图

Fig. 3 Reflectance spectroscopy of solid power of oil cutting

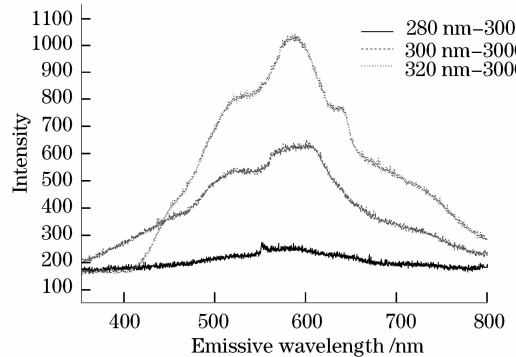


图 4 不同激发波长,相同积分时间条件下得到的荧光光谱

Fig. 4 Fluorescence spectroscopy with different excited wavelengths and the same integral time

石油岩芯中多种成分能量的吸收和传递方式决定了石油岩芯固体粉末荧光光谱的形状,它们在特征波长附近的荧光峰应该具有高斯线型分布,荧光强度在重叠区域内具有可加性。对于多种成分共存的石油岩芯,其发射光谱可以由这些单一成分的光谱的高斯函数线性加和而成,由于不同石油岩芯样品各组分的含量不同,高斯函数的线性组合也不同,可以作为判断石油岩芯类型的依据。

为了分析该石油岩芯固体粉末的性质,对 320 nm 波长激发的光谱图进行了高斯 5 峰拟合,如图 5 所示。高斯拟合^[18] (Gaussian Fitting) 即使用形如: $G_i(x) = A_i \times \exp[-(x - B_i)^2 / C_i^2]$ 的高斯函数对数据集进行函数逼近的拟合方法。其中,5 峰的选择参考了石油中各组分的荧光光谱,见表 1。并对拟合出的图形进行了数据分析,见表 2。石油岩粉末样品的多组分决定不能采用少峰拟合,通过对比,得到 5 峰高斯拟合,在图形中可以显示出比较好的拟合结论。与碳氢化合物荧光峰进行比较,可知这份石油岩粉末样品中主要是由并五苯、红荧烯、十环烯和氟代环烯组成的,多为 3 个苯环以上及其衍生物,因此该石油岩样品应属于重质油。这一点充分说明了由于荧光物质的多样性,通过拟合曲线

的方法得到其含有的各组分是可行的。同时,表 2 中的数据也说明该石油样品属于重质油。

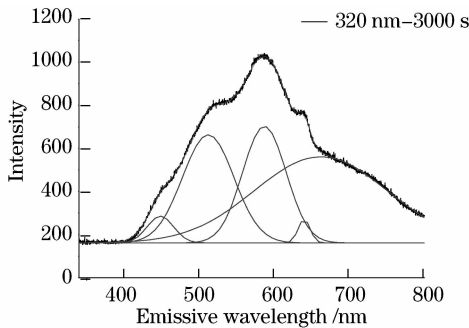


图 5 5 峰高斯拟合图

Fig. 5 Gaussian fitting with five peaks

表 1 芳香族碳氢化合物对应的荧光峰位

Table 1 Fluorescence peak of the aromatic hydrocarbons

Hydrocarbons	Fluorescence spectroscopy /nm
Benzene	250~300
Naphthalene	300~365
Anthracene	372~460
Naphthacene	460~580(468,498,533,574)
Pentacene	red
Hong Ying Triazene	545~623(560,590)
Philippines	348~407(348,366,385,407)
Pyrene	370~400
Cholanthrene	blue—purple(400~500)
Cycloolefine	477~600(476,510,552,595)
Fluorocycloolefine	410~540(415,440,465,504,535)

表 2 石油岩粉末拟合图的荧光光谱特征参数

Table 2 Fluorescent parameters of fig. 5

Peak position					Fluorescence intensity					$\sum F$
P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	
448	512	587	662	640	286	664	703	563	263	2479
Intensity distribution					Ratio of intensity					
D_1	D_2	D_3	D_4	D_5	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	
0.12	0.27	0.28	0.23	0.11	0.43	0.94	1.25	2.14	0.92	

$$D_i = F_i / \sum F \quad R_i = F_i / F_{i+1} \quad R_5 = F_5 / F_1$$

4 结 论

1) 对于含石油岩芯固体粉末样品复杂成分进行直接荧光检测,得到复杂成分的荧光光谱,并通过高斯拟合方法对谱图中的峰值进行图像拟合,通过与标准的各组分峰值位置的对比,分析其含有的成分,据此可以判断含石油岩芯所属的类型。计算出相应的荧光特征参数,也可以作为分析石油岩样品的有效

参数。

2) 固体粉末与溶液相比,除了所含荧光物质的浓度外,还需考虑粉末的研磨颗粒的粗细,因为样品颗粒的大小间接决定了测量时样品对于激发光的吸收以及对于信号光的发射程度。同时,在固体粉末中,分子的自由移动远比在溶液中困难得多,这样就使分子之间的能量碰撞大大降低,分子间的能量传递减少,发光量子产量增加,使在固体粉末中激发出的荧光强度更大,更容易观测到。

3) 固体粉末直接测量具有信息量大,数据准确以及对于固体样品又不必进行预处理等优点。但亦有其不足之处,特别是散射光强度较大,在一定程度上干扰测量。本文采用了改进仪器装置以及计算机相关软件修正相结合的方法,将散射光的峰除去。

对固体粉末样品直接进行荧光测量,可以省去冗繁的预处理过程,而且可以方便地得到利用液体测量时相同的结论,为科研以及现场测量提供了一种新的方法。对含油岩芯固体粉末荧光测量方法、使用技术的研究以及得到的结论,在石油勘探、药物分析以及组织诊断等具有良好的应用前景。

致谢 感谢天津陆海公司的合作及董灵彦先生对本实验的支持。

参 考 文 献

- Liu Zhihong, Cai Ruxiu. Progresses and applications of three-dimensional fluorescent spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Science*, 2000, **16**(6):516~523
刘志宏,蔡汝秀.三维荧光光谱技术分析应用进展[J]. *分析科学学报*, 2000, **16**(6):516~523
- Wu Jing, Chen Qingjun, Chen Maofu *et al.*. Comparison of three-dimensional fluorescence fingerprint characteristics of municipal wastewater[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10):2022~2025
吴 静,陈庆俊,陈茂福 等.城市污水的三维荧光指纹特征比较[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10):2022~2025
- Huang Qiaosong, Yu Zhaoxian, Zhang Linan *et al.*. Microscopic fluorescence imaging spectrum technology's application in logging[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2007, **28**(4):604~608
黄乔松,于肇贤,张林灿 等.显微荧光成像光谱技术在录井中的应用[J]. *发光学报*, 2007, **28**(4):604~608
- Liu Zhouyi, Zhu Tuo, Gu Endong *et al.*. Acid orange II detection by fluorescence spectra[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6):1106~1110
刘周忆,朱 拓,顾恩东 等.荧光光谱检测的酸性橙 II 的研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(6):1106~1110
- Tian Guangjun, Shang Liping, Shi Jinshan. Measurement of oil's three-dimensional fluorescence spectra and its statistic characteristics of their fingerprint[J]. *Journal of Instrumentation*, 2004, **24**(4):819~823
田广军,尚丽平,史锦珊.油类三维荧光光谱测量及其指纹图统计特征[J]. *仪器仪表学报*, 2004, **24**(4):819~823
- Wang Chunyan, Jiang Huahong, Gao Juwei *et al.*. A new

- method for concentration determination of crude oil sample using three-dimensional synchronous fluorescence [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(6):1080~1083
- 王春艳, 江华鸿, 高居伟 等. 基于三维同步荧光光谱确定原油样品浓度的新方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(6):1080~1083
- 7 Song Jimei, Tang Bilian. Study on the characteristic and significance of three-dimensional fluorescence spectra of petroleum samples [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2000, **20**(1):115~118
- 宋继梅, 唐碧莲. 原油样品的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, **20**(1):115~118
- 8 Yang Renjie, Xu Xiaoxuan, Shang Liping *et al.*. Solid powder fluorescence of oil cuttings [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, **26**(1):131~134
- 杨仁杰, 徐晓轩, 尚丽平等. 含油岩屑固体粉末荧光的研究[J]. *发光学报*, 2005, **26**(1):131~134
- 9 Wu Qingzhou, Hou Jingde. Three-dimensional reflective full scanning fluorescence and its application in oil exploration [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1996, **24**(4):436~439
- 吴清洲, 侯镜德. 反射式三维全扫描荧光法在石油勘探中的应用[J]. *分析化学*, 1996, **24**(4):436~439
- 10 Ling Wang, Hae Young Choi, Yongmin Jung *et al.*. Optical probe based on double-clad optical fiber for fluorescence spectroscopy [J]. *Opt. Express*, 2007, **15**(26):17681~17689
- 11 Zhang Jixiong, Li Yuzhang, Wang Haibo. Optical fiber sensor based on fluorescence [J]. *Instrument and Sensor Technology*, 1998, (7):6~9
- 张季熊, 李郁章, 王海波. 荧光光纤传感器[J]. *仪表技术与传感器*, 1998, (7):6~9
- 12 Zhang Pan, Xu Xiaoxuan, Liu Yannan *et al.*. Measurement of tumor self-fluorescence spectra with fiber optical biosensor [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2006, **27**(4):581~583
- 张攀, 徐晓轩, 刘燕楠 等. 应用光纤生物传感器测量肿瘤的自体荧光光谱[J]. *发光学报*, 2006, **27**(4):581~583
- 13 Hou Yanmin, Tang Jianguo, Song Shuxiang. Research on fluorescence optical fiber sensor for ethanol [J]. *Chinese J. Spectroscopy Laboratory*, 2001, **18**(2):201~204
- 侯延民, 唐江宏, 朱书香. 乙醇荧光光纤传感器的研究[J]. *光谱实验*, 2001, **18**(2):201~204
- 14 Li Xingchuan, Guo Zuoda, Lin Daquan. Realization of fluorescence optical fiber sensor detecting system [J]. *China Measurement Technology*, 2005, **31**(1):120~122
- 李星川, 郭祚达, 林大全. 荧光光纤传感器测量系统实现[J]. *中国测试技术*, 2005, **31**(1):120~122
- 15 Yongzeng Li, Rong Chen, Haishan Zeng *et al.*. Raman spectroscopy of Chinese human skin in vivo [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(2):105~107
- 16 Zhang Youjun. Temperature measurement of surface non-contact about optical fiber sensor based on fluorescence [J]. *J. Transducer Technology*, 2001, **20**(6):49~50
- 张友俊. 荧光光纤传感器的表面非接触测温[J]. *传感器技术*, 2001, **20**(6):49~50
- 17 Chu Fenghong, Cai Haiwen, Qu Ronghui *et al.*. Oxygen sensor based on U-shaped plastic optical fiber [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8):1220~1223
- 初凤红, 蔡海文, 瞿荣辉 等. 基于 U 形塑料光纤的氧气传感器[J]. *中国激光*, 2008, **35**(8):1220~1223
- 18 Liu Zhiming, Gao Minguang, Xu Liang *et al.*. Application of deconvolution and fit-Gaussian in FTIR spectra processing [J]. *Chin. J. Spectroscopy Laboratory*, 2007, **24**(3):486~489
- 刘志明, 高闽光, 徐亮 等. 去卷积和高斯拟合方法在 FTIR 光谱处理中的应用[J]. *光谱实验室*, 2007, **24**(3):486~489