

## SPEKTROFOTOMETRIJSKA METODA ODREĐIVANJA ULJA U VODI KAO MOGUĆNOST DETEKCIJE MJESTA HAVARIJE

### SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF OIL IN WATER AS POSSIBLE DETECTION PLACE OF AVERAGES

**Dr.sc. Nurudin Avdić**  
**ceca d.o.o Sarajevo**  
**Sarajevo**

#### **REZIME**

*Svugdje gdje se koristi ulje, postoji stalni rizik havarija i zagađenja životne sredine. Kod ispuštanja vode sa sadržajem ulja u vodotoke moraju se poštovati stroge granice dozvoljenih koncentracija. Najpogodnije i najtačnije metode primjenjene kroz Online uređaje za kontrolu ulja u vodi su spektrofotometrijske metode.*

*Brza i tačna detekcija više različitih vrsta ulja u fluidu svrstava Spektrofotometrijske metode u danas najčešće korištene za brzo i efikasno utvrđivanje prodiranja ulja u fluid kako po količini tako i po mjestu havarije. Ovim radom obrazložiti ćemo mogućnosti detekcije prodiranja ulja u sisteme za hlađenje, kotlovsku vodu, kondenzat, vodotoke te na osnovu detekcije ulja u otpadnoj vodi zaključiti o mjestu havarije.*

**Ključne riječi:** spektrofotometrija, fluorescencija, ulje, OilGuard, mutnoća, monitoring voda

#### **ABSTRACT**

*Wherever oil is used, there is a constant risk of accidents and environmental pollution. By releasing water from the oil content in watercourses, the strict limits of allowable concentration must be obeyed. The most suitable and most accurate methods for oil control in water, applied through the "In Situ" devices, are spectrophotometric methods.*

*Rapid and accurate detection of many different types of oil in the fluid, makes spectrophotometric methods now commonly used to quickly and efficiently determine the penetration of oil in the fluid, in quantities and in the spot of accident. This paper will explain the detection limits of penetration of oil in the cooling systems, boiler water, condensate, watercourses and on the basis of detection of oil in waste water to conclude the accident spot.*

**Keywords:** spectrophotometry, fluorescence, oil, OilGuard, turbidity, water monitoring

#### **1.UVOD**

Primjenom instrumentalnih metoda analitičke hemije u ispitivanju tehničke ispravnosti uređaja procesne industrije kontrolom sadržaja ulja u vodi uvedena je nova koncepcija preventivnog održavanja u industriji.

Preventivno održavanje pogonskih mašina i uređaja detekcijom promjene optičkih karakteristika kondenzata uslijed prisutnosti ulja, zatim vode za hlađenje, procesnoj vodi, ulja nakon izmjenjivača topline, otpadne i industrijske vode ugradnjom Online instrumenata, čiji je rad zasnovan na spektrofotometrijskim metodama omogućava blagovremeno uočavanje

kvara čak i pojavu najmanjih pukotina na transportnim cjevovodima ulja i njihovo blagovremeno otklanjanje.

Ulje u vodi može se susresti kao nerastvoreno, emulgirano i rastvoreno. Međusobni procentualni udio ova tri stanja zavisi od: vrste ulja, temperature, kontaktnog vremena intenziteta mješanja, pH vrijednosti, prisutnih soli i drugih jedinjenja koja su prisutna u vodi.

Za detekciju ulja u vodi stoje nam na raspolaganju laboratorijske i on-line metode. Laboratorijske su: IR apsorpcija, gasna hromatografija, gravimetrija, UV fluorescencija, UV apsorpcija. On-line metode su: UV fluorescencija, IR apsorpcija, UV apsorpcija, raspršenje svjetla.

Kako laboratorijske metode zahtijevaju više vremena, dosta su zahtjevne u pogledu pripreme uzoraka ( mješanje, odvajanje, sušenje) čime se isključuju kontinuirana i brza mjerenja, čini primjenu takvih analizatora za industrijsku upotrebu vrlo skupim. Najčešće primjenjivane metode za ovu vrstu monitoringa su fluorescencija i turbidimetrija. Kao alternativno Fluorescentnom mjerenju često se primjenjuje najjednostavnije ali ne i najefikasnije mjerenje mutnoće.

Turbidimetrima možemo detektovati samo nerastvorena i emulgirana ulja u vodi dok mjerenjem fluorescencije obuhvatamo sva tri stanja. Međutim upotrebom turbidimetara za ova mjerenja ne obuhvatamo samo emulgirana ili nerastvorena ulja u vodi, nego i sve druge komponente koje daju mutnoću vodi. Osjetljivost turbidimetara je veoma visoka, granice mjerenja leže kod vrijednosti 0,005 mg/l u slučaju kada je ulje emulgirano, a problem nastaje kada je mutnoća prečišćene vode veća od mutnoće izazvane uljem. Drugi problem je što rastvoreni dio ulja ne može biti obuhvaćen turbidimetrima bez obzira na veliku osjetljivost ovih uređaja. Dalje moramo uzeti u obzir da se rezultate mjerenja ova dva uređaja ne može porediti jer se mjere dvije različite optičke veličine. Dok se turbidimetrima mjere sve čestice koje rasipaju svjetlost, fluorescentni analizatori mjere samo fluorescentni dio. Kako razni ugljovodonici imaju različitu sposobnost fluorescencije, takođe je različita i donja granica dokazivosti ulja u vodi. Niže frakcije nafte sa većim sadržajem katrana iskustveno fluoresciraju najjače, pri čemu je najmanja mjerljiva vrijednost 0,05mg u litri vode. Kod viših frakcija sa znatno nižim sadržajem katrana mjerljive granice leže najčešće kod 0,3-3mg/l vode. Iz tih razloga, je uvedeno mjerenje fluorescencije kao direktne metoda, kojom su obuhvaćene fluorescentne tvari u bilo kojem obliku (emulgirane rastvorene i ne rastvorene) a njeno izvođenje ne zahtijeva dodatne reagensne.

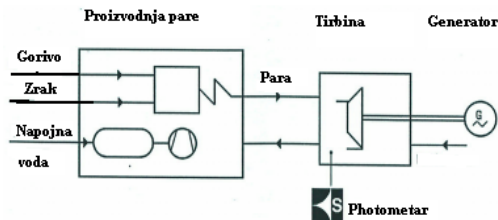
## 2. PRIMJENA FLUOROMETRIJSKE DETEKCIJE ULJA U INDUSTRIJI

### 2.1 Monitoring hladnjaka ulja u termoelektranama sa Sigrist-ovim uređajima

Na osnovu iskustvenih podataka ne treba isključiti kvarove na hladnjacima gdje se mogu pojaviti veoma male pukotine na mjestima kvara kao pukotine na cijevima ili mjestu spoja, koje mogu imati veoma ozbiljne posledice:

- U kratkom vremenu gubi se dosta ulja za podmazivanje
- Voda koja dolazi iz hladnjaka biva veoma zaprljana uljem

Da bi se izbjegle štete postavljaju se signalni uređaji za ulje koji besprekidno analiziraju vodu za hlađenje i signaliziraju odmah proboj ulja. Sa odgovarajućim uređajem može se prisustvo ulja odmah detektovati i preduzeti odgovarajuće mjere, prije nego

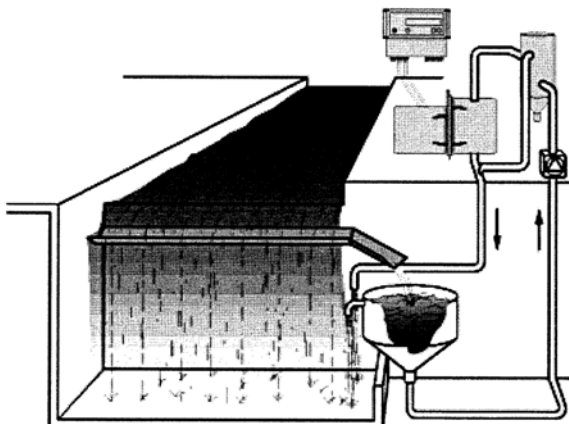


Slika 1. Mjesto ugradnje photometra u krugu proizvodnje pare u termoelektranama.

nastanu veće štete. Potpuni gubitak ulja za podmazivanje kao i problemi koji mogu nastati ispuštanjem ulja u vodotoke mogu se u potpunosti izbjeći na ovaj način. Ulje potrebno za podmazivanje turbinskih ležajeva mora biti ohlađeno. U tu svrhu vrši se mješanje ulja u jednom zatvorenom kružnom ciklusu, spremnik- hladnjak. Hlađenje se odvija obično vodom koja može biti uzeta iz otvorenih vodotoka i nakon prolaska kroz uljni hladnjak ponovo se vraća u vodotok. Na slici 1. data je šema iz koje je vidljivo mjesto postavljanja uređaja za kontrolu ulja radi blagovremenog otkrivanja njegovog prodiranja i kroz najmanje pukotine armature.

## 2.2 Proizvodnja nafte

Smješa sirovog ulja i vode izvađena iz zemlje razdvaja se, a sadržaj dozvoljene količine ulja u prečišćenoj vodi prije ispuštanja u vodotoke određuje se fluorescentnom metodom, i ne smije premašiti normama propisane vrijednosti.



Slika 2. Uzorkovanje i mjerenje sadržaja ulja u otpadnoj vodi.

## 2.3 Industrijske površine

Otpadna voda nastala pranjem proizvodnih pogona, remontom mašina, spiranjem transportnih puteva u krugu preduzeća je vrlo masna, nakon prolaska kroz sistem prečišćavanja pored ostalih parametara o kvalitetu ispuštene vode obavezna je i kontrola preostale koncentracije ulja.

## 2.4 Izmjenjivači topline

U proizvodnim procesima kemijske industrije veliki broj izmjenjivača topline se koristi za grijanje ili hlađenje pomoću pare ili vode. Propuštanje ovih izmjenjivača može biti uzrok onečišćenja vode ili kondenzata, što može imati skupe i opasne posljedice.

## 2.5 Pitke vode

Izvori i površinske vode koje se koriste za proizvodnju pitke vode ne smiju biti onečišćeni ugljikovodicima kao rezultat nesreće ili curenja ulja u vodotoke. Kontinuirana mjerenja tragova ulja omogućavaju korištenje vode bez rizika.

## 2.6 Otpadne vode

Industrijske otpadne vode ispuštene u vodotoke ne smiju biti zagađene uljima. Fluorescentnim analizatorom moguće je kontinuirano kontrolirati ispuštene vode u skladu sa propisanim normama. Slika 2. ilustrira uzorkovanje i mjerenje sadržaja ulja iz kanala otpadne vode.

Analizatori koji se koriste za ove namjene moraju zadovoljiti visoki stepen osjetljivosti pogotovu kod primjene u sistemima koji imaju uređaje pod pritiskom i visokom temperaturom kako bi se defekt odmah u početnom stadijumu nastajanja pukotina uočio. Jedan od takvih analizatora je OilGuard-analizator ulja firme Sigrist.

### 3. FLUORESCENCIJA

Fluorescencija je pojava koja nastaje usled spontane emisije apsorbovanog svjetlosnog zračenja. Do emisije svjetlosti dolazi kada molekul iz najnižeg vibracionog nivoa pobuđenog elektronskog stanja  $S_1'$  prelazi na bilo koji vibracioni nivo osnovnog elektronskog stanja  $S_0$ . U ovom slučaju fluorescentna emitovana svjetlost najčešće iz vidljivog VIS djela spektra je niže frekvencije, veće talasne dužine, od upadne-ekscitirajuće svjetlosti koja je najčešće iz ultravioletnog UV djela spektra. Fluorescentni spektar, u odnosu na apsorpcioni slika 3 i 4. je pomjeren ka većim talasnim dužinama, što je posljedica gubitka energije odavanjem djela apsorbovane energije molekulima okoline. Trajanje fluorescencije određeno je vremenom života pobuđenog stanja ( $10^{-8}$ - $10^{-6}$  s), tako da fluorescencija prestaje odmah posle uklanjanja izvora ekscitirajuće svjetlosti.

#### 3.1. Primjena fluorescencije u analitičke svrhe

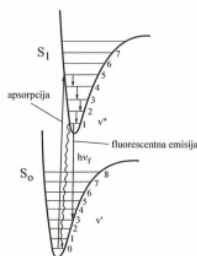
Fluorescencija je kvalitativna i kvantitativna metoda određivanja supstanci u oblasti organske, neorganske i fizičke hemije, a s obzirom da se ovom metodom mogu detektovati vrlo niske koncentracije supstanci ( $\sim 10^{-12}$  molL<sup>-1</sup>) fluorescencija se u značajnoj mjeri primjenjuje i u analizi drugih uzoraka. Kvantitativna analiza zasniva se na linearnoj zavisnosti (Berov zakon) fluorescencije ispitivane supstancije od koncentracije:

$$I_F = Q I_0 [1 - 10^{-abc}] \quad \dots(1)$$

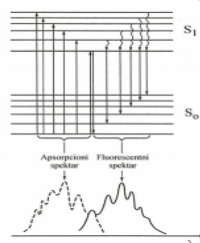
gde je  $I_F$  intenzitet fluorescencije,  $Q$  kvantni prinos fluorescencije,  $I_0$  intenzitet upadne svjetlosti,  $a$  molarni apsorpcioni koeficijent koji je konstantan za datu supstancu i talasnu dužinu upadne svjetlosti,  $b$  debljina sloja supstance i  $c$  koncentracija. Kvantni prinos fluorescencije dat je izrazom (2). za jedan isti elektronski prelaz.

$$Q = \frac{\text{broj reemitovanih fotona}}{\text{broj apsorbovanih fotona}} \quad \dots(2)$$

Osnovna karakteristika fluorescentnog zračenja je niža frekvencija od frekvence apsorbovanog zračenja, odnosno veća talasna dužina fluorescentnog zračenja od talasne dužine apsorbovanog zračenja.



Slika 3. Vibracioni i elektronski prelazi pri fluorescenciji.



Slika 4. Elektronski i vibracioni prelazi pri apsorpciji i fluorescenciji sa položajima odgovarajućih spektara

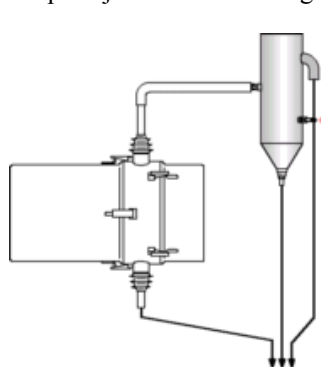
Fluorescencija se može koristiti kako za identifikaciju sastava jedinjenja tako i za određivanje koncentracije luminescirajućih materija. Kod svih fluorescentnih ispitivanja moraju se uzeti u obzir kemijske osobine materijala. Tako kod određenih pH vrijednosti mogu se znatno mjenjati fluorescirajuće osobine jedinjenja.

Emisija fluorescirajuće radijacije jedne vrste molekula ili atoma može takođe biti ometana prisustvom drugih molekula koje izazivaju gašenje fluorescencije.

Bez obzira na osjetljivost fluorescencije na spoljašnje utjecaje, fluorescencija kao karakteristika određenih molekula se koristi u analitičke svrhe. Ona je specifičnija nego apsorpcija i obično ima znatno nižu granicu osjetljivosti koja se apsorpcijom nemože dostići.

Kada se metoda koristi u specifičnim slučajevima za kontrolu prisutnosti ulja u vodi za poznate vrste koje se koriste u procesu, moguće je analizatore kalibrirati za taj tip ulja, tako da se dobiju veoma reprezentativni rezultati mjerenja.

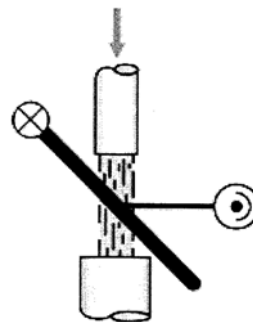
Kod većine proizvođača analizatora ovog tipa mjereni medij je u direktnom kontaktu sa prozorima mjerne ćelije bilo za mjerenje apsorpcije, zamućenosti, ili fluorescencije, time uzrokuje kontaminaciju–prljanje i stvaranje kamenca na prozorima ćelije, što postaje važan uzročnik greške pri mjerenju.



Slika 6. Shema fotometra (strijelica –dozirna posuda).

Firma Sigrist Procspometer je za duljine puta svjetlosnog zraka koja se koristi za mjerenje debljine sloja 10 mm ili manje, razvila „free-fall flow” ćeliju kako bi izbjegli sve kontakte između tekućine i prozora ćelije. Mjerna svjetlost prolazi kroz uzorak, koji slobodno pada kroz otvorenu sekciju uređaja, slika 5.

Preduvjet za korištenje ovog tipa ćelija je da uzorak (dospijeva u ćeliju pri stalnom tlaku) ne mijenja protok tokom mjerenja. To se postiže dodatkom dozirne posude montirane neposredno iznad fotometra sa stalnim prelijevanjem viška uzorka što osigurava konstantan hidrostatski tlak. Istovremeno ona služi za eliminaciju mjehurića zraka u uzorku. Pretjerano nizak tlak smanjuje previše promjer mlaza tekućine, a pretjerano visoki tlak uzrokuje onečišćenje na prozorima kao rezultat prskanja na dovodnom izlazu, slika 6.

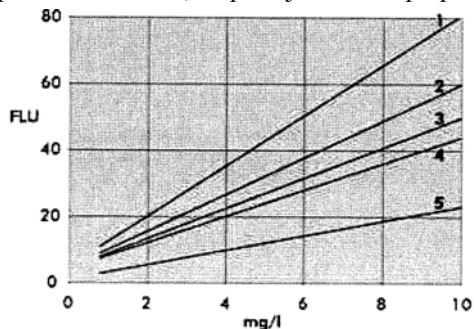


Slika 5. Sigrist "free-fall" mjerna ćelija.

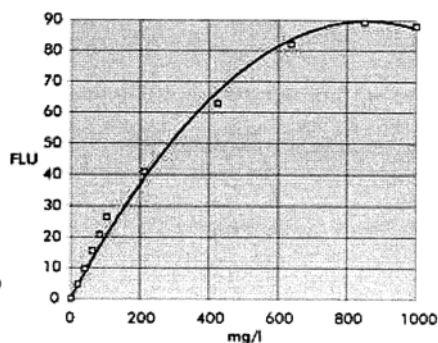
Previše promjer mlaza tekućine, a pretjerano visoki tlak uzrokuje onečišćenje na prozorima kao rezultat prskanja na dovodnom izlazu, slika 6.

### 3.2. Kalibracija analizatora

Mjerenja fluorescencije Sigrist-ovim uređajima bazirano je na kalibraciji sa kininsulfatom (Chininsulfat) u rasponu od 0..100 FLU; 0..1000 ppm sa osjetljivošću 0,5...5ppm. Pripadajuća jedinica prikazuje se kao FLU (Fluorescence Units). Za stalna neposredna mjerenja može se mjerenje supstance direktno izraziti kao koncentracija. Ukoliko je postojeći produkt definiran, ne postoje nikakve prepreke za kalibraciju uređaja za tu vrstu ulja.



Slika 7. Fluorescencija raznih naftnih proizvoda. 1. Ulje za podmazivanje, 2. Ulje za rezanje metala, 3. Sirova nafta, 4. Mazut, 5. Diesel gorivo.

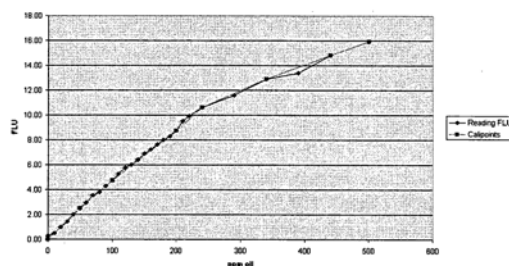


Slika 8. Kalibraciona kriva ulje za podmazivanje.

Intenzitet fluorescencije različitih ulja ovisi o udjelu aromatskih sastojaka koje sadrže. Policiklički aromatski ugljovodonići su glavni nosioci fluorescencije. Svaka vrsta ima svoj karakteristični fluorescentni dijagram kao odziv na UV zračenje, koji je rezultat sastava ulja. Slika 7. prikazuje fluorescenciju različitih vrsta ulja kao funkciju koncentracije, a slika 8. kalibracionu krivu ulja za podmazivanje.

Za mjerenje ulja u tragovima interesantan je linearni dio krivulje kod koncentracija do ca. 100 mg/l. Izgled krivulje, je za većinu prirodnih ulja tipičan, „kao otisak prsta“.

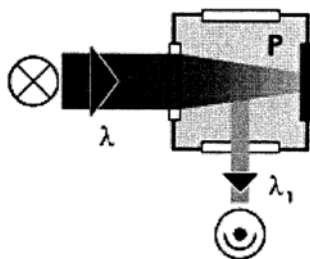
Važno mjesto u postupku kalibracije zauzima mješanje nerastvornog ulja sa vodom. Važno je dobiti homogenu suspenziju fino raspršenih kapljica ulja koja je reproducibilna. Sigrist-ova metoda sastoji se u tome da se ulje rastvori u manjoj količini acetona i ovo doda vodi. Aceton se mješa sa vodom i stvara finu suspenziju uljnih kapljica. Na slici 9. napravljena je usporedba između rezultata mjerenja i kalibracione krive napravljene za određenu vrstu ulja. Iz slike je jasno vidljiva i preciznost samog analizatora, mjerna krivulja se gotovo poklapa sa kalibracionom.



Slika 9. Izmjerena i kalibraciona kriva za određenu vrstu ulja.

### 3.3. Fluorescentna mjerenja

Fotometrijska mjerenja temelje se na principu otkrivanja emitirane svjetlosti, kao rezultat fluorescencije.



Slika 10. Princip mjerenja fluorescencije.

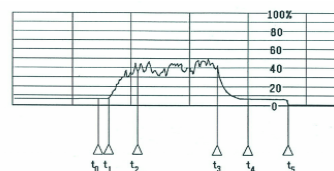
Uzbuda svjetla prolazi kroz uzorak koji sadrži fluorescentnih tvari. Potonji pretvara dio upadne svjetlosti valne duljine  $\lambda$  na fluorescentno svjetlo veće valne duljine  $\lambda_1$ , slika 10. Nastalo svjetlo na ovaj način zrači u svim smjerovima i može se mjeriti s detektorom postavljenim okomito na os upadne svjetlosti.

Za niske koncentracije, intenzitet fluorescentnog svjetla je proporcionalan koncentraciji fluorescirajuće tvari. Glavni razlozi za primjenu mjerenja fluorescencije su relativno

visoka selektivnost i osjetljivost u usporedbi s apsorpcionim mjerenjima.

Na slici 11. prikazana je simulacija proboja ulja u vodu dodavanjem uzorka i praćenje reakcije analizatora firme „Sigrist“.

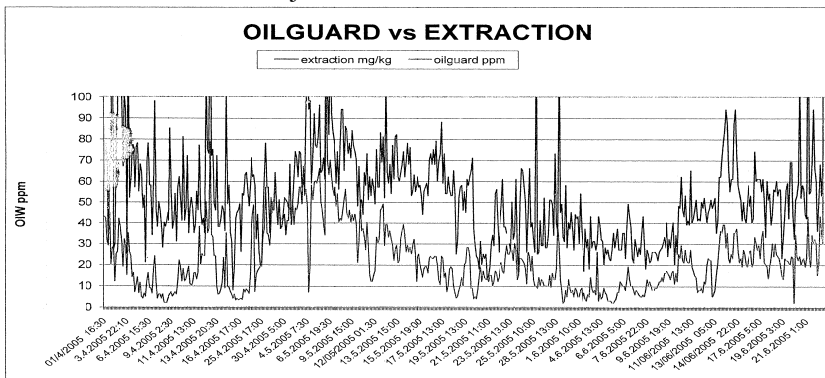
Od vremena  $t_0$  kada dolazi do proboja ulja protekne vrijeme  $t_1$  do odgovora analizatora. U intervalu  $t_1$  do  $t_2$  uspostavljaju se poruke alarma. Nakon prekidanja dodatka uzorka u vremenu  $t_3$  protekne vrijeme  $t_4$  do povratka analizatora na početne vrijednosti fluorescencije koje daje voda. Do vremena  $t_5$  uspostavlja se ponovo prikaz nulte vrijednosti.



Slika 11. Reakcija Sigrist-ovog analizatora na pojavu ulja u vodi.

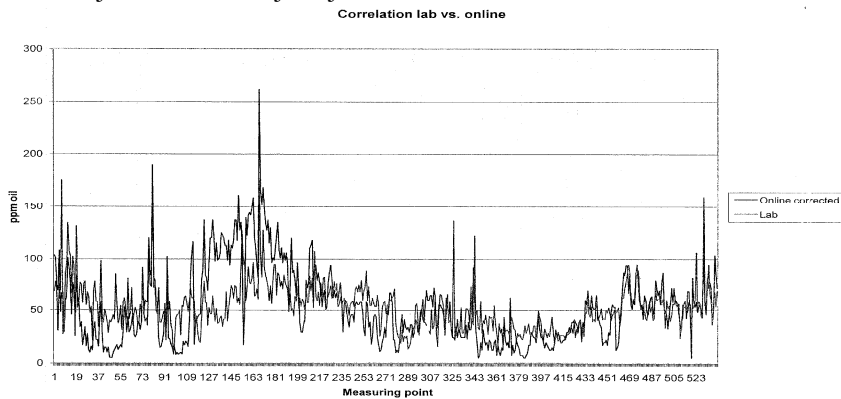
Na slici 12. data je usporedba laboratorijskih rezultata mjerenja otpadne vode na sadržaj ulja i direktnog Online mjerenja u vodotoku koje je napravljeno sa analizatorom OilGuard. Sa diagrama se vidi da su rezultati dobiveni pomoću on-line analizatora nešto niži od laboratorijskih ali da rezultati analizatora sa istim odstupanjem prate laboratorijske podatke.

Nakon korekcije rezultata Online analizatora uzimanjem u obzir mutnoće vode i drugih promjena u vodotoku rezultati mjerenja dobiveni od strane analizatora skoro su identični kao i rezultati dobiveni u laboratoriju slika 13.



Slika 12. Usporedba rezultata mjerenja Online analizatora sa laboratorijskim mjerenjima.

Prisutnost tvari mutnoće (trubung) može izazvati greške u mjerenju. Prije svega povećavaju količinu raspršene svjetlosti a time i intenzitet detektovane svjetlosti. Drugi važan razlog je slabljenje ekscitovanog svjetla apsorpcijom i raspršenjem fluorescentnog svjetla od strane komponenata mutnoće. Smetnje nastale raspršivanjem svjetla mogu biti eliminirane umetanjem optičkog filtra na izlazu iz protočne ćelije koja blokira kratko talasnu radijaciju  $\lambda$ . Kao rezultat toga, samo fluorescentna svjetlost  $\lambda_1$  dosegne fotoćelije – čime su eliminirani utjecaji zamućenja na rezultate mjerenja.



Slika 13. Usporedba rezultata mjerenja Online analizatora sa laboratorijskim mjerenjima nakon korekcije.

Tabela 1. Tabelarni prikaz rezultata mjerenja ulja u vodi Sigrist-ovim analizatorom OilGuard

Date	Time	Oil Guard Sample Point (mg/L)			Sample pH	Oil Guard Reading (mg/L)		Time	Statutory Sample Point (mg/L)	(TT5900) Water Temperature (Deg C)	Water Rate (L/min)
		Sample 1	Sample 2	Sample 3		*Time	**value				
16. okt	16:34	45	43	45	-	-	-	16:31	46	53,6	4,7
16. okt								20:00	39		
17. okt	8:31:25	40	41	36	-	8:31:28	9,142	8:34	42	54,4	4,5
17. okt	13:07:30	41	-	-	-	13:07:28	9,391	13:00	31	54,7	-
17. okt	14:05:43	49	61	56	-	14:05:48	10,007	14:00	39	54,8	-
17. okt	16:11:16	32	36	44	-			16:15	29	54,7	-
17. okt								20:00	25		
18. okt	9:07:30	34	38	47	-	9:07:28	9,098	9:13	34	53,9	5,12
18. okt	12:13:32	24	26	25	-			12:19	24	54	5,2
18. okt	14:23:00	33	26	27	-	14:22:58	7,712	14:27	25	54	-
18. okt	16:36:00	24	25	25	-	16:35:58	7,274	16:40	23	53,7	5,2
18. okt								20:00	31		
19. okt	8:32:15	50	49	52	-	8:32:18	13,848	8:36	40	54,1	5,1

U tabeli 1. prikazani su rezultati mjerenja koji se mogu pratiti uz pomoć odgovarajućeg programa i prenositi u centre monitoringa.



Slika 16. OilGuard, analizator ulja u vodi.

#### 4. ZAKLJUČAK

Primjena Online analizatora u monitoringu procesnih fluida kao i vodotoka omogućuje blagovremeno otkrivanje i reagovanje na prisustvo ulja u njima. OilGuard, slika 16. mjeri sadržaj ulja u tragu na principu fluorescencije.

Primjena "fre fall" mjernog sistema daje mu prednost nad sličnim analizatorima jer ne dolazi do kontakta mjerne ćelije i uzorka. Prilagodba uređaja za mjerenje do osam različitih vrsta ulja ostvaruje se kalibracijom samog uređaja za date vrste, na licu mjesta. Hermetički zatvorena-verzija fotometra urađena je za područja za koje je potrebna zaštita od eksplozija.

#### 5. LITERATURA

- [1] ABC of Process-Photometry, Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen, 1996.
- [2] Olekühlerüberwachung in Thermischen Kraftwerken mit dem Sigrist-Fluoreszenzmessgerät KFLJ, Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen.
- [3] Prospekt firme Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen.
- [4] Sigrist-Photometer AG, Glossar, Ennetburgen. Preuzeto sa <http://www.photometer.com> pristupljeno 23.02.2010.
- [5] Betriebsanleitung OilGuard, Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen, 2007.
- [6] Referenzhandbuch OilGuard, Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen, 2007.
- [7] Serviceanleitung OilGuard, Fluoreszenzmessgerät, Sigrist-Photometer AG, Ennetburgen, 2006