

HPLC-DAD-FD 联用检测油气化探样品的芳烃

胡斌¹, 李武², 程桂¹

(1. 中国石油化工集团 石油勘探开发研究院 石油化探研究所, 安徽 合肥 230022; 2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230039)

摘要: 在成功实现 HP1090 型高效液相色谱仪(拥有 DAD)和 LS50 型荧光分光光度计连接的基础上, 建立了一套适合于检测油气化探样品中芳烃组分的高效液相色谱分析方法, 大大提高了检测方法的选择性和灵敏度。该技术不仅解决了油气化探样品中芳烃组分的定性定量问题, 提高了油气预测的准确性, 而且也可在油与油、油与源对比, 探索油气运移特征等有机地球化学研究中发挥重要作用。

关键词: 高效液相色谱, 芳烃, 油气化探, 荧光检测, 紫外检测

中图分类号: P632 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2003)02-0101-03

在原油中芳烃含量仅次于烷烃和环烷烃, 因此芳烃检测技术一直是油气化探工作的重要研究内容^[1]。由于样品中芳烃组成复杂, 致使在常规的荧光和紫外光谱法中各芳烃光谱间产生严重干扰和重叠, 根本无法对某一组分作定性定量的描述, 从而限制了芳烃油气化探技术的进一步应用和发展。虽然高效液相色谱(HPLC)成功应用于芳烃的分离分析只有 20 多年, 但已是公认的最为灵敏有效的芳烃检测技术^[2], 它借助被测物质在流动相和固定相之间的分配原理, 从而达到有效的分离, 然后通过不同的检测手段对分离后的各组分进行检测分析。芳烃 HPLC 分析最常用的是二极管阵列紫外检测器(DAD)和荧光检测器(FD)^[3], 二者对不同芳烃组分响应不同。通过 DAD-FD 联用, 互为补充, 使得检测方法在选择性和灵敏度上得到显著改善, 为油气化探样品中芳烃组分的检测提供了新的手段和方法。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

主要仪器: HP1090 型高效液相色谱仪, 配有 DAD 检测器(美国惠普公司); LS50 型荧光分光光度计, 配有流动样品池及其附件(美国 PE 公司); Hypersil C18 色谱柱(大连依利特公司) 300 mm × 4.6 mm, 充填物粒径为 10 μm。

试剂: 甲醇、水、环己烷、四氢呋喃(用前均经纯化处理); 各芳烃标准(色谱纯)。

1.2 主要色谱条件

流动相: $V_{\text{甲醇}}/V_{\text{水}} = 85/15$, 10 min 后, 100% 甲醇; 柱温: 40℃; 流量: 1.0 mL/min; 进样量: 20 μL。

1.2 样品处理及测试流程

芳烃标准物质经有机试剂溶解后, 以甲醇定容并稀释至不同的浓度系列; 土壤和岩屑样品干燥粉碎后, 加入有机试剂振荡萃取, 将萃取液在水浴中进一步浓缩; 水样先通过 C18 预柱富集吸附后, 再以少量有机试剂洗脱; 原油样品直接以有机试剂溶解并稀释至合适浓度。经以上各法处理后的溶液均转移至专用样品瓶内备测。HP1090 型高效液相色谱仪通过聚四氟乙烯微孔管和 LS50 型荧光分光光度计的流动样品池连接后, 二者组成了一个整体的分析系统。样品的分析流程如图 1 所示。

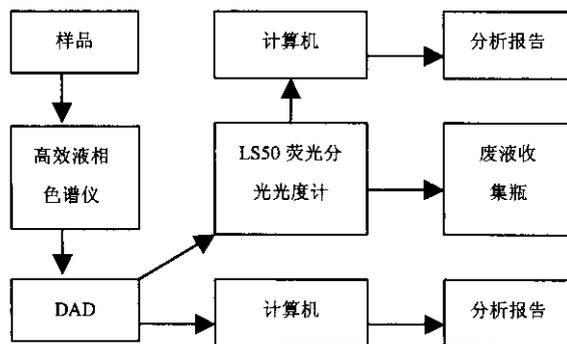


图 1 高效液相色谱分析流程

2 结果与讨论

2.1 检测器参数的确立

2.1.1 DAD 检测波长

目前,芳烃液相色谱分析时 DAD 大多数采用 254 nm 作为检测芳烃的波长^[4~7],我们在研究了芳烃标准物质紫外吸收光谱的基础上认为:254 nm 只是芳烃组分共有的紫外吸收带,具有一定的普适性,但对于某些组分并不是最佳吸收带。如用单一的 254 nm 作为检测波长,则大大降低了对于这些组分的分析灵敏度。图 2 是同一浓度下的混合芳烃标准在 3 个不同检测波长下的液相色谱。从图中可以看出,210 nm 对单环芳烃比较灵敏,如苯在 210 nm 时色谱峰高 106.6,在 254 nm 时仅为 1.0;220 nm 对于双环芳烃较为灵敏,如萘在 220 nm 时色谱峰高达 129.2,在 254 nm 时仅为 8.1;而 254 nm 波长适于检测三环及三环以上的多环芳烃,对双环和更轻芳烃组分并非最佳。

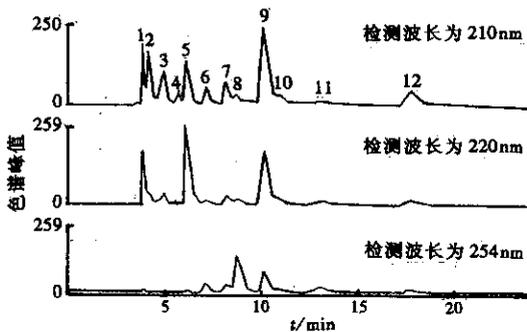


图 2 标准芳烃的高效液相色谱

1—苯酚 2—苯胺 3—苯 4—甲苯 5—萘 6—联苯;
7—茚 8—菲和蒽 9—荧蒽 10—芘 11— 12—蒽

考虑到部分油气化探样品中(如近地表土壤样品)芳烃组分含量极低,且以轻芳烃为主,如果仅用单一的 254 nm,则可能漏掉这些芳烃信息。据此提出芳烃组分的“三波长分类检测法”,即:单环芳烃用 210 nm、双环芳烃用 220 nm、三环以上的多环芳烃用 254 nm。

2.1.2 荧光检测波长

在不同的激发波长(λ_{ex})与发射波长(λ_{em})下,不同芳烃的荧光响应不同。为提高检测器对每种组分的检测灵敏度,必须获得不同芳烃的最佳激发与发射波长^[7]。为此,通过三维全扫描荧光光谱技术,在较宽的波长范围内逐一对各芳烃组分进行了三维扫描,获取不同组分在最大荧光强度处的激发与发射波长(表 1)。这样,根据不同芳烃组分在高效液相色谱中保留时间的不同,随时变换激发与发射波长值,就可获得检测器的最大灵敏度。

表 1 不同芳烃组分最佳荧光检测波长

芳烃	苯	甲苯	萘	联苯	茚	菲	蒽	荧蒽	芘	蒽
λ_{ex}	210	210	216	248	210	248	252	236	248	268
λ_{em}	300	300	308	318	310	365	380	460	382	382

2.2 芳烃组分的定性与定量

由于油气化探样品中芳烃组分的共存物质较多,成分复杂,给色谱峰的鉴别带来一定的困难。采用相对保留时间与紫外光谱共同定性的方法,能大大提高定性的准确性和可靠性。首先确保样品和标准的测试在相同色谱条件下进行,将标准芳烃物质在色谱图中的相对保留时间与被测物质的相对保留时间作对照,进行初步定性,然后再将两者的紫外光谱图相比较,以作进一步的确认。图 3 为某样品色谱图中保留时间为 4.94 min 的未知色谱峰与标准中保留时间为 4.93 min 的苯的紫外光谱比较,显然保留时间与光谱图均与标准苯相吻合,故可肯定该未知峰为苯。

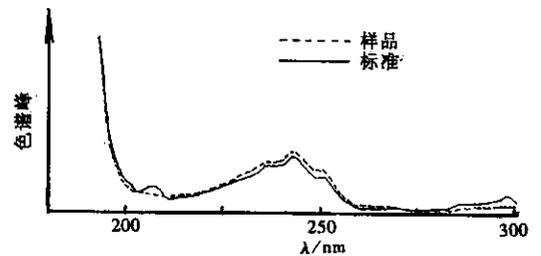


图 3 样品中苯与标准苯的紫外光谱对比

芳烃组分的定量采用外标法,在与样品测试相同条件下吸取已知浓度的混合标准溶液 5、10、15、20 μ L,依次注入仪器,制备标准曲线。该溶液中 10 种芳烃组分的 DAD 检测的线性关系见表 2。

表 2 部分芳烃组分线性关系

芳烃	苯	萘	联苯	茚	菲	蒽	荧蒽	芘	蒽
$\lambda_{检测}/nm$	210	220	254	254	254	254	254	254	254
相关系数	0.9998	1.0000	0.9993	0.9992	0.9997	0.9999	0.9992	0.9995	0.9991
斜率(a)	1.473	1.286	0.185	0.157	6.891	0.689	0.078	0.061	0.227
截距(b)	3.456	1.421	-2.329	0.429	-2.549	0.515	2.328	1.925	1.076

注:线性回归方程为: $H = am + b$ 式中 H 为色谱峰高, m 为芳烃含量。

根据不同组分的线性关系,在实际样品测试时,样品中各芳烃组分含量的计算可用

$$C_i = (H_i - b_i) V_i / a_i m_i V'_i$$

计算,其中 C_i 为第 i 种芳烃组分的含量, a_i 为第 i 种芳烃组分标准曲线斜率, b_i 为第 i 种芳烃组分标准曲线截距, H_i 为第 i 种芳烃组分的色谱峰高, V_i 为萃取液体积, m_i 为样品质量, V'_i 为进样体积。

2.3 检出限

在色谱分析中,检出限一般定为噪音的 2 倍所对应的样品量,据此按照上述“三波长分类检测法”和表

1 中所列最佳荧光检测波长,得出各组分的检出限(表 3)。

表 3 部分芳烃组分检出限试验结果 ng

芳烃	苯	甲苯	萘	联苯	苊	菲	蒽	荧蒽	芘	蒾
紫外检出限	0.25	3.1	0.93	3.5	6.6	0.15	0.21	5.0	5.8	3.3
荧光检出限	4.2	3.4	2.9	1.6	0.42	0.1	0.22	0.48	1.2	0.14

表中结果表明,紫外检测器对低环芳烃较为灵敏,而对于多环芳烃,荧光检测器的灵敏度一般要高于紫外检测器 1~2 个数量级。这样,二者互为补充,在整体上提高了该方法的分析灵敏度。

2.4 实际样品的测试

作者选择不同类型的油气化探样品进行了高效液相色谱分析,结果见表 4。

表 4 部分样品液相色谱测试结果

类型	苯酚	苯胺	苯	甲苯	萘	联苯	苊	菲	蒽	荧蒽	芘	蒾
气			0.32	0.44								
水	1.1	13.8	5.8	4.7	3.1							
土			10.5	9.6	18	5.3	2.3		0.6	2.4		
岩			8.3	8.4	4.4	27.5	200	11.2	8.8	60.1	94.4	45.4
油			118	1015	472	223	159	61.1	35.3			120

含量单位:油样为 10^{-6} ,气样为 $\mu\text{g}/\text{mL}$,其余均为 10^{-9} 。

从分析结果可以看出,不同类型的地质样品由于所处的地质环境不同,其芳烃组成以及含量有着明显的差异(由于没有足够的芳烃标准,表中所列仅是检测到的部分芳烃组分的含量)。

3 结论

文中建立的芳烃液相色谱分析方法,适合于不同类型油气化探样品中芳烃组分的检测,紫外、荧光检测器的联用,提高了分析方法的检测灵敏度。由于本方法可从油气化探样品中提取具有特定油气指示意义的芳烃组分,并能对其作出定性定量的评价,因此本方法对推动芳烃油气化探技术的发展和具有重要应用意义。

参考文献:

- [1] 胡斌,赵淑华,王凌峰,等.油气化探荧光指标量化方法初探[J].物探与化探,2001,25(2).
- [2] 朱利中,松下秀鹤.空气中多环芳烃的研究现状[M].环境科学进展,1997,5(5).
- [3] 张晓彤,云自厚.液相色谱检测方法[M].北京:化学工业出版社,2000.
- [4] 张丽珠,刘永庆,陈文琳.中国煤中多环芳烃的测定[J].岩矿测试,1996,15(3).
- [5] 万惠民,李桂贞,颜涌捷,等.高效液相色谱法测定液化煤中的多环芳烃[J].华东理工大学学报,1996,22(2).
- [4] 于晓丽,张江,葛建国.用高效液相色谱测定小麦籽粒中多环芳烃[J].石油与天然气化工,1997,26(2).
- [5] Waters 公司北京实验室.高灵敏度地检测多环芳烃[J].环境化学,1996,15(4).

THE APPLICATION OF COUPLING HPLC-DAD-FD TO THE TEST OF AROMATIC HYDROCARBON IN OIL AND GAS GEOCHEMICAL SAMPLES

HU Bin¹, LI Wu², CHENG Gui¹

(1. Hefei Institute of Geochemical Exploration for Petroleum, Academy of Petroleum Exploration and Development, China Corporation of Petroleum and Chemical Industry, Hefei 230022, China; 2. China University of Science and Technology, Hefei 230039, China)

Abstract: Based on the successful connection of HP1093 high efficiency liquid phase chromatograph with LS50 fluorescence spectrophotometer, the authors established a set of high efficiency liquid phase chromatographic analytical techniques for analyzing aromatic hydrocarbon components in oil and gas geochemical samples, thus greatly raising the selectivity and sensitivity of the test means. This set of techniques can not only solve the problem of qualitative and quantitative determination of aromatic hydrocarbon components but also improve the accuracy of oil and gas prognosis. What is more, it can play an important role in such aspects of organic geochemical researches as oil-oil comparison, oil-source comparison and characteristics of oil and gas migration.

Key words: high efficiency liquid phase chromatography; aromatic hydrocarbon; oil and gas geochemical exploration; fluorescence analysis; ultraviolet analysis

作者简介:胡斌(1971-)男,工程师,安徽淮北人。1994年毕业于安徽大学化学系应用化学专业,现主要从事油气化探方法的开发和应用研究,发表论文数篇。